



João Carlos Oliveira e Silva de Sequeira

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e
Bioquímica

**Validação da determinação de
parâmetros físico-químicos de óleos e
azeites pela metodologia de FT-NIR**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Paula Allen Lopes, Engenheira, Sovena
Portugal – Consumer Goods
Coorientador: Pedro Simões, Professor Doutor, FCT-
UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Eusébio
Arguente: Prof. Doutor Marco Silva
Vogal: Engenheira Paula Lopes



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro 2014

ESTA PÁGINA FOI DEIXADA EM BRANCO PROPOSITADAMENTE.

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Do aluno

João Carlos Oliveira e Silva de Sequeira

Nº 28579

Do Mestrado Integrado em Engenharia Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências e
Tecnologias – Universidade Nova de Lisboa

Validação da determinação de parâmetros físico-químicos de óleos e azeites pela metodologia
de FT-NIR

Orientador: Paula Allen Lopes, Engenheira, Sovena Portugal – Consumer Goods
Coorientador: Pedro Simões, Professor Doutor, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Eusébio
Arguente: Prof. Doutor Marco Silva
Vogal: Engenheira Paula Lopes

Novembro de 2014

ESTA PÁGINA FOI DEIXADA EM BRANCO PROPOSITADAMENTE.

Copyright

Validação da determinação de parâmetros físico-químicos de óleos e azeites pela metodologia de FTNIR.

Copyright © João Carlos Oliveira e Silva de Sequeira, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos produzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

ESTA PÁGINA FOI DEIXADA EM BRANCO PROPOSITADAMENTE.

Agradecimentos

Embora uma tese seja um trabalho individual, tem sempre o contributo de várias pessoas, de tal maneira, que uma simples seção de agradecimentos não chega para o autor expressar toda a sua gratidão.

Mesmo assim, quero aproveitar este espaço para agradecer a todas as pessoas que direta ou indiretamente me ajudaram a realizar este trabalho do início ao fim, alcançando assim o fim desta etapa da minha vida académica.

À orientadora da minha dissertação, Engenheira Paula Allen Lopes, agradeço a oportunidade e o privilégio que tive em poder realizar este estágio curricular ao seu comando no Laboratório da Fábrica da Sovena Portugal – Consumer Goods do Barreiro.

Estes seis meses contribuíram para o enriquecimento da minha formação académica e científica. Agradeço a sua disponibilidade, o interesse e principalmente a confiança nos trabalhos que desenvolvi.

Ao Grupo Sovena, em especial à Diretora Fabril, Engenheira Maria Lina Dionísio, por ter aceitado o estágio curricular que permitiu a elaboração desta dissertação de mestrado.

Ao Professor Pedro Simões, co-orientador desta dissertação, a sua disponibilidade e por me ensinar, ao longo deste curso, a colocar sempre rigor e exigência em todos os trabalhos.

Ao Professor Mário Eusébio, pela sua ajuda na procura de uma empresa para realizar a minha tese de mestrado.

Aos laboratórios da SPCG e da SOP e aos seus colaboradores, por terem disponibilizado, as amostras sem as quais, a realização deste trabalho não seria possível.

A todos os colaboradores do Laboratório e da Qualidade da SPCG, pela paciência, e por ajudarem na minha integração e por me auxiliarem nos trabalhos que desenvolvi, e por todos os conhecimentos que me transmitiram sobre os óleos vegetais e os azeites, a sua análise e sobre o equipamento FT-NIR.

À Faculdade de Ciências e Tecnologia e ao Departamento de Química, por durante estes cinco anos terem contribuído com todos os seus recursos para o aumento do meu conhecimento científico e me terem proporcionado uma formação excecional em Engenharia Química e Bioquímica.

Aos meus amigos pela compreensão e enorme apoio que demonstraram nesta etapa, e que me ajudaram a chegar até aqui.

Finalmente, um agradecimento especial, àqueles que me motivaram e sempre me apoiaram ao longo destes 6 anos. Ao João Pêcego pela ajuda na elaboração de alguns capítulos desta tese e principalmente por me ter incentivado a realizar a dissertação de mestrado numa empresa, ao Gonçalo Cabral, por ler a tese no final e contribuir com a sua opinião, e também, juntamente com o Bernardo Soares, ouvirem pacientemente horas a fio o bom e mau de todo o trabalho.

A todos aqueles que me ajudaram e apoiaram em todas as cadeiras do primeiro ao último ano. Ao Tomás Ravasco e ao Rui Maciel, por terem uma paciência de santo para me aturarem estes 6 anos. Por fim, um eterno obrigado ao João Lopes, pelo grande apoio em tudo ao longo destes 6 anos.

Como não poderia deixar de ser, um agradecimento à minha família, por me terem dado a possibilidade de tirar um curso superior e sempre fazerem o possível e o impossível para me ajudarem e por acreditarem na minha autonomia para todas as decisões ao longo da minha vida que ainda agora começou.

A todos vocês, um enorme Obrigado!

Resumo

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito de um estágio curricular de seis meses realizado no Laboratório da fábrica Sovena Portugal – Consumer Goods, no Barreiro.

Este teve como objetivo o desenvolvimento e validação de modelos que permitam a determinação de parâmetros físico-químicos de óleos vegetais e azeites produzidos pela Sovena Group. Foi utilizada a tecnologia FT-NIR como ferramenta analítica, que permite a obtenção de espectros na gama dos $4000\text{-}12500\text{ cm}^{-1}$, onde se detetam as vibrações moleculares.

Em primeiro lugar, foram otimizados os modelos já existentes (desenvolvidos e validados na sequência de um estágio anterior), em termos de gama e precisão. De seguida, foram desenvolvidos modelos para novos parâmetros.

Com o equipamento da *Bruker* (modelo MPA), foram recolhidos acima de 700 espectros de óleos vegetais (soja, colza e girassol) e 81 de azeite, de amostras de valores conhecidos. Com os espectros obtidos, foram desenvolvidos modelos para cada tipo de óleo, para parâmetros como a acidez, o índice de peróxido, as absorvâncias no UV, o índice de anisidina e a composição dos triacilglicerídeos. O método utilizado foi o PLS1, através do *software OPUS/QUANT*, também da *Bruker*.

A maioria dos modelos desenvolvidos apresenta coeficientes de determinação elevados e erros de previsão baixos. Estes permitem a determinação da composição dos triacilglicerídeos C14:0, C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2, C18:2 trans (só soja refinado), C18:3, C18:3 trans (só soja refinado, soja crú e colza crú), C20:0, C20:1, C22:0, C22:1 (só colza e girassol crus) e C24:0. Adicionalmente aos ácidos gordos, permitem ainda a determinação da acidez e das absorvâncias no UV do óleo de soja refinado e do azeite.

Conclui-se que a metodologia FT-NIR é uma técnica capaz de quantificar os parâmetros estudados, principalmente os triacilglicerídeos. Vários parâmetros podem ser determinados simultaneamente, rapidamente, sem preparação da amostra e com baixo custo.

Palavras-chave: FT-NIR; Azeite; Óleos Vegetais; Soja; Colza; Girassol; PLS; Triacilglicerídeos.

ESTA PÁGINA FOI DEIXADA EM BRANCO PROPOSITADAMENTE.

Abstract

This work was developed within a six-month internship conducted at the Laboratory of Sovena Portugal - Consumer Goods factory in Barreiro.

The objective was the development and validation of models that allow the determination of physicochemical parameters of vegetable oils and olive oil produced by Sovena Group. The FT-NIR technology was used as an analytical tool, it allows to obtain spectra in the range of 4000-12500 cm^{-1} , where molecular vibrations are detected.

First, the previous models (developed and validated at an earlier intership), were optimized in range and accuracy. Then, new models were developed for new parameters.

With the equipment from *Bruker* (model MPA), above 700 spectra of vegetable oils were collected (soybean, rapeseed and sunflower) and 81 olive oil samples of known values. With the spectra obtained, models were developed for each type of oil, for parameters such as acidity, peroxide index, the absorbance in the UV, the anisidine index and the composition of triglycerides. The method used was the PLS1 through the *OPUS / QUANT software*, also from *Bruker*.

Most models developed show high determination coefficients and low errors of prediction. These allow the determination of the composition of triglycerides C14:0, C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2, C18:2 trans (not refined soybean), C18:3, C18:3 trans (only refined soybean, crude soybean and rapeseed crude), C20:0, C20:1, C22:0, C22:1 (only rapeseed and sunflower crude) and C24:0. In addition to fatty acids, it also allow the determination of acidity and UV absorbances of refined soybean oil and olive oil.

In summary, the FT-NIR methodology is a technique able to quantify the parameters studied, mainly triglycerides. Various parameters can be determined simultaneously, quickly and without sample preparation and with low cost.

Keywords: FT-NIR; olive oil; Vegetable Oils; soybeans; rapeseed; sunflower; PLS; Triacylglycerides.

ESTA PÁGINA FOI DEIXADA EM BRANCO PROPOSITADAMENTE.

Índice

Agradecimentos.....	II
Resumo	V
Abstract	VII
Índice de figuras	XIII
Índice de tabelas	XVII
Abreviaturas, Siglas e Símbolos	XXI
1. Introdução.....	1
2. Grupo Sovena	5
2.1. Sovena Portugal – Consumer Goods.....	6
2.2. Óleos Vegetais.....	7
2.2.1. Óleo de Soja	7
2.2.2. Óleo de Girassol	9
2.2.3. Óleo de Colza.....	10
2.2.4. Óleos de Amendoim e Milho.....	12
2.3. Azeite.....	14
3. Métodos de Análise de Referência – Óleos Vegetais.....	17
3.1. Acidez	17
3.2. Grau de Oxidação	18
3.2.1. Índice de Peróxidos	18
3.2.2. Absorvâncias no UV.....	19
3.2.3. Índice de Anisidina	20
3.3. Índice de Iodo.....	21
3.4. Sabão de Sódio	22
3.5. Composição em Ácidos Gordos.....	23
3.6. Outros Parâmetros Importantes	25
4. Métodos de Análise de Referência – Azeite	27
4.1. Acidez	27
4.2. Índice de Peróxidos	29
4.3. Absorvâncias no UV.....	30
4.4. Composição em Ácidos Gordos.....	31
4.5. Composição em Esteróis	34
4.6. Outros Parâmetros Importantes	36
5. Espectroscopia de Infravermelho Próximo por Transformada de Fourier (FT-NIR)	37

5.1.	A Espectroscopia de Infravermelho	37
5.2.	A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	45
5.3.	Medição em Espectroscopia de Infravermelho	53
6.	A Quimiometria.....	57
7.	A Análise Multivariável	59
7.1.	Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS).....	61
7.2.	Validação de Modelos	65
7.2.1.	Validação Cruzada	65
7.2.2.	Validação Externa.....	66
7.2.3.	Pré-requisitos das Amostras	67
7.2.4.	Pré-Processamento dos Espectros	68
8.	Materiais e Métodos	71
8.1.	Equipamento FT-NIR – MPA da Bruker	72
8.2.	Aquisição dos Espectros	73
8.3.	Elaboração dos Modelos	74
8.4.	Amostras	75
8.4.1.	Óleos Vegetais.....	75
8.4.2.	Azeite.....	78
9.	Resultados e Discussão	79
9.1.	Modelos Existentes	82
9.1.1.	Óleos Vegetais.....	82
9.1.2.	Azeite.....	86
9.2.	Modelos Específicos – Óleos Vegetais	88
9.2.1.	Girassol Crú	88
9.2.2.	Soja Crú	90
9.2.3.	Soja Refinado.....	92
9.2.4.	Soja de Processo.....	94
9.2.5.	Colza Crú.....	95
9.3.	Modelos Específicos – Azeite	96
9.4.	Análise Estatística dos Modelos	98
9.4.1.	Girassol Crú	100
9.4.2.	Soja Crú	101
9.4.3.	Soja Refinado.....	102
9.4.4.	Soja de Processo.....	103
9.4.5.	Colza Crú.....	104
9.4.6.	Azeite.....	105

9.4.7.	Erro Médio.....	107
10.	Conclusões.....	111
10.1.	Perspetivas Futuras.....	113
11.	Bibliografia.....	115
12.	Anexos.....	119
12.1.	Anexo A: Amostras.....	119
12.1.1.	Cronologia das Amostras.....	119
12.1.2.	Óleos Vegetais.....	122
12.1.3.	Azeite.....	132
12.2.	Anexo B: Tabela NIR.....	135
12.3.	Anexo C: Retas de calibração dos Modelos.....	136
12.3.1.	Girassol Crú.....	136
12.3.2.	Soja Crú.....	144
12.3.3.	Soja Refinado.....	151
12.3.4.	Soja de Processo.....	160
12.3.5.	Colza Crú.....	162
12.3.6.	Azeite.....	169
12.4.	Anexo D: Anexo V do Regulamento (CEE) 2568/1991.....	180

ESTA PÁGINA FOI DEIXADA EM BRANCO PROPOSITADAMENTE.

Índice de figuras

Figura 2.1. Grandes áreas do Grupo Sovena.....	5
Figura 5.1. Ilustração da experiência de Herschel.	37
Figura 5.2. Ilustração do conceito de comprimento de onda.	38
Figura 5.3. Espectro eletromagnético.	39
Figura 5.4. Fenómenos de interação radiação-matéria.	39
Figura 5.5. Modelo mecânico da vibração de uma molécula diatômica.	40
Figura 5.6. Molécula diatômica.	40
Figura 5.7. Níveis de energia vibracional.	41
Figura 5.8. Alteração do nível vibracional -Absorção.....	41
Figura 5.9. Alteração do nível vibracional -Emissão.....	42
Figura 5.10. Curva de energia potencial do oscilador anarmónico ou Curva de Morse.	42
Figura 5.11. Modos de vibração molecular.	43
Figura 5.12. Gamas do Infravermelho.....	44
Figura 5.13. Representação 3D de um espectrofotómetro FT-IR.	45
Figura 5.14. Interferómetro de Michelson.....	46
Figura 5.15. Sinal detetado a partir de uma fonte monocromática.	46
Figura 5.16. Espectro de uma fonte monocromática.....	47
Figura 5.17. Espectro com 9 frequências diferentes.	47
Figura 5.18. Perfis de interferência dos 9 comprimentos de onda.....	48
Figura 5.19. Resultado no Interferograma.....	48
Figura 5.20. Distribuição de frequências de uma fonte corpo negro.	48
Figura 5.21. Interferograma resultante de uma fonte com banda larga.	48
Figura 5.22. Resultado de uma truncacão Boxcar.....	50
Figura 5.23. Resultada de vários tipos de apodização.	51
Figura 5.24. Divisão do espectro da amostra pelo espectro de referência.	52
Figura 5.25. Espectroscopia por Transmitância.	54
Figura 5.26. Esquema da Reflectância Total Atenuada.....	54
Figura 5.27. Ilustração da Reflectância difusa.....	55
Figura 5.28. Esquema de uma célula típica de espectroscopia fotoacústica.	56
Figura 7.1. Ilustração da Validação Cruzada.	66
Figura 7.2. Ilustração da Validação Externa.	66
Figura 8.1. Equipamento MPA da BRUKER.....	72
Figura 8.2. Compartimento da amostra de vial.	72
Figura 8.3. Percurso ótico do modelo utilizado.	72
Figura 8.4. Distribuição das amostras por tipos de óleo vegetal.	75
Figura 9.1. Espectro de todas as amostras de 12500 cm^{-1} a 4500 cm^{-1}	79
Figura 9.2. Exemplo da representação gráfica de um modelo.	80
Figura 9.3. Ilustração do processo iterativo do desenvolvimento de um modelo.	81
Figura 9.4. Ilustração do teste feito às amostras de Soja Refinado para a acidez.	83
Figura 12.1. Espectro de todas as amostras de azeite.	132
Figura 12.2. Reta de calibração do modelo da acidez do óleo de girassol cru.	136
Figura 12.3. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C14:0 do óleo de girassol cru.	136
Figura 12.4. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C16:0 do óleo de girassol cru.	137

Figura 12.5. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C16:1 do óleo de girassol cru.	137
Figura 12.6. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:0 do óleo de girassol cru.	138
Figura 12.7. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:1 do óleo de girassol cru.	138
Figura 12.8. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:2 do óleo de girassol cru.	139
Figura 12.9. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:3 do óleo de girassol cru.	139
Figura 12.10. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C20:0 do óleo de girassol cru. ...	140
Figura 12.11. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C20:1 do óleo de girassol cru. ...	140
Figura 12.12. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C22:0 do óleo de girassol cru. ...	141
Figura 12.13. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C22:1 do óleo de girassol cru. ...	141
Figura 12.14. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C24:0 do óleo de girassol cru. ...	142
Figura 12.15. Reta de calibração do modelo do teor em fósforo do óleo de girassol cru.	142
Figura 12.16. Reta de calibração do modelo das impurezas do óleo de girassol cru.	143
Figura 12.17. Reta de calibração do modelo da acidez do óleo de soja cru.	144
Figura 12.18. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C14:0 do óleo de soja cru.	144
Figura 12.19. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C16:0 do óleo de soja cru.	145
Figura 12.20. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C16:1 do óleo de soja cru.	145
Figura 12.21. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:0 do óleo de soja cru.	146
Figura 12.22. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:1 do óleo de soja cru.	146
Figura 12.23. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:2 do óleo de soja cru.	147
Figura 12.24. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:3 do óleo de soja cru.	147
Figura 12.25. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:3 (forma trans) do óleo de soja cru.	148
Figura 12.26. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C20:0 do óleo de soja cru.	148
Figura 12.27. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C20:1 do óleo de soja cru.	149
Figura 12.28. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C22:0 do óleo de soja cru.	149
Figura 12.29. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C24:0 do óleo de soja cru.	150
Figura 12.30. Reta de calibração do modelo do teor em Fósforo do óleo de soja cru.	150
Figura 12.31. Reta de calibração do modelo da acidez do óleo de soja refinado.	151
Figura 12.32. Reta de calibração do modelo do índice de peróxidos do óleo de soja refinado.	151
Figura 12.33. Reta de calibração do modelo da absorvância K232 do óleo de soja refinado. .	152
Figura 12.34. Reta de calibração do modelo da absorvância K270 do óleo de soja refinado. .	152
Figura 12.35. Reta de calibração do modelo do índice de anisidina do óleo de soja refinado.	153
Figura 12.36. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C14:0 do óleo de soja refinado.	153
Figura 12.37. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C16:0 do óleo de soja refinado.	154
Figura 12.38. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C16:1 do óleo de soja refinado.	154
Figura 12.39. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:0 do óleo de soja refinado.	155
Figura 12.40. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:1 do óleo de soja refinado.	155
Figura 12.41. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:2 do óleo de soja refinado.	156
Figura 12.42. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:2 (forma trans) do óleo de soja refinado.	156
Figura 12.43. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:3 do óleo de soja refinado.	157
Figura 12.44. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:3 (forma trans) do óleo de soja refinado.	157
Figura 12.45. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C20:0 do óleo de soja refinado.	158
Figura 12.46. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C20:1 do óleo de soja refinado.	158
Figura 12.47. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C22:0 do óleo de soja refinado.	159
Figura 12.48. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C24:0 do óleo de soja refinado.	159

Figura 12.49. Reta de calibração do modelo da acidez do óleo de soja de processo.....	160
Figura 12.50. Reta de calibração do modelo do teor em fósforo do óleo de soja de processo.	160
Figura 12.51. Reta de calibração do modelo do teor em sabão do óleo de soja de processo.	161
Figura 12.52. Reta de calibração do modelo da acidez do óleo de colza crú.	162
Figura 12.53. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C14:0 do óleo de colza crú.	162
Figura 12.54. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C16:0 do óleo de colza crú.	163
Figura 12.55. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C16:1 do óleo de colza crú.	163
Figura 12.56. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:0 do óleo de colza crú.	164
Figura 12.57. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:1 do óleo de colza crú.	164
Figura 12.58. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:2 do óleo de colza crú.	165
Figura 12.59. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:3 do óleo de colza crú.	165
Figura 12.60. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:3 (forma trans) do óleo de colza crú.	166
Figura 12.61. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C20:0 do óleo de colza crú.	166
Figura 12.62. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C20:1 do óleo de colza crú.	167
Figura 12.63. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C22:0 do óleo de colza crú.	167
Figura 12.64. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C22:1 do óleo de colza crú.	168
Figura 12.65. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C24:0 do óleo de colza crú.	168
Figura 12.66. Reta de calibração do modelo da acidez do Azeite.....	169
Figura 12.67. Reta de calibração do modelo do índice de peróxidos do azeite.	169
Figura 12.68. Reta de calibração do modelo da absorvância K232 do Azeite.	170
Figura 12.69. Reta de calibração do modelo da absorvância K270 do Azeite.	170
Figura 12.70. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C14:0 do Azeite.	171
Figura 12.71. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C16:0 do Azeite.	171
Figura 12.72. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C16:1 do Azeite.	172
Figura 12.73. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:0 do Azeite.	172
Figura 12.74. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:1 do Azeite.	173
Figura 12.75. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:2 do Azeite.	173
Figura 12.76. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:3 do Azeite.	174
Figura 12.77. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C20:0 do Azeite.	174
Figura 12.78. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C20:1 do Azeite.	175
Figura 12.79. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C22:0 do Azeite.	175
Figura 12.80. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C24:0 do Azeite.	176
Figura 12.81. Reta de calibração do modelo do β -Sitosterol do Azeite.....	176
Figura 12.82. Reta de calibração do modelo do Campesterol do Azeite.	177
Figura 12.83. Reta de calibração do modelo do Colesterol do Azeite.	177
Figura 12.84. Reta de calibração do modelo do Δ -7-Estigmasterol do Azeite.....	178
Figura 12.85. Reta de calibração do modelo do Eritrodiol e Uvaol do Azeite.	178
Figura 12.86. Reta de calibração do modelo dos Esteróis totais do Azeite.	179
Figura 12.87. Reta de calibração do modelo do Estigmasterol do Azeite.....	179

ESTA PÁGINA FOI DEIXADA EM BRANCO PROPOSITADAMENTE.

Índice de tabelas

Tabela 2.1. Composição de uma semente de soja (percentagem de massa)	7
Tabela 2.2. Composição típica do óleo de soja cru e refinado.	8
Tabela 2.3. Composição típica de ácidos gordos no óleo de soja	8
Tabela 2.4. Propriedades físicas típicas do óleo de soja	9
Tabela 2.5. Composição típica de ácidos gordos no óleo de girassol.	10
Tabela 2.6 Propriedades físicas típicas do óleo de girassol.	10
Tabela 2.7. Composição típica do óleo de canola.	11
Tabela 2.8. Composição típica de ácidos gordos no óleo de canola (percentagem de massa) ..	11
Tabela 2.9. Propriedades físicas típicas do óleo de canola	12
Tabela 2.10.Composição típica de ácidos gordos no óleo de amendoim (percentagem de massa)	13
Tabela 2.11.Composição típica de ácidos gordos no óleo de milho (percentagem de massa) ..	13
Tabela 2.12. Propriedades físicas típicas do azeite	14
Tabela 2.13. Composição típica de ácidos gordos no Azeite.	15
Tabela 2.14. Composição típica dos esteróis presentes no Azeite.	16
Tabela 3.1. Especificações do índice de peróxidos de óleos vegetais refinados.	19
Tabela 3.2.Composição dos ácidos gordos para os óleos de colza, soja e girassol, segundo o Codex Alimentarius STAN 210.....	24
Tabela 4.1. Especificações típicas da acidez dos diferentes tipos de azeite.	28
Tabela 4.2 Especificações típicas das absorvâncias dos diferentes tipos de azeite.....	30
Tabela 4.3.Composição dos ácidos gordos para os vários tipos de azeite, segundo o Codex Alimentarius STAN 033.....	33
Tabela 4.4. Composição dos esteróis presentes no azeite, segundo o Codex Alimentarius STAN 033.....	35
Tabela 4.5. Teor mínimo de esteróis dos vários tipos de azeite, segundo Codex Alimentarius STAN 033.	35
Tabela 5.1. Principais bandas de frequência (em número de onda) na zona do NIR.	44
Tabela 8.1. Parâmetros usados na recolha dos espectros.	73
Tabela 8.2. Resumo das amostras de óleos vegetais disponíveis.	76
Tabela 8.3. Resumo das amostras de azeite.	78
Tabela 9.1. Resultados estatísticos relativos aos modelos de Soja Refinado existentes por validação cruzada.	82
Tabela 9.2. Resultados estatísticos relativos aos modelos de Soja Refinado existentes e testados com amostras.	83
Tabela 9.3. Resultados estatísticos relativos aos modelos de Soja Cru existentes por validação cruzada.	84
Tabela 9.4. Resultados estatísticos relativos aos modelos de Soja Cru existentes testados com amostras.....	84
Tabela 9.5. Resultados estatísticos relativos aos modelos de Girassol Cru existentes por validação cruzada.....	85
Tabela 9.6. Resultados estatísticos relativos aos modelos de Girassol Cru existentes testados com amostras.....	85

Tabela 9.7. Resultados estatísticos relativos aos modelos de Azeite existentes por validação cruzada.	86
Tabela 9.8. Resultados estatísticos relativos aos modelos de azeite existentes de validação cruzada testados com amostras.....	87
Tabela 9.9. Resultados estatísticos relativos aos modelos de Azeite existentes testados com amostras.....	87
Tabela 9.10. Resultados estatísticos relativos aos modelos desenvolvidos para o óleo de Girassol Crú.	88
Tabela 9.11. Resumo da otimização dos modelos referentes ao óleo de girassol crú.	89
Tabela 9.12. Resultados estatísticos relativos aos modelos desenvolvidos para o óleo de Soja Crú.	90
Tabela 9.13. Resumo da otimização dos modelos referentes ao óleo de soja crú.....	91
Tabela 9.14. Resultados estatísticos relativos aos modelos desenvolvidos para o óleo de Soja Refinado.	92
Tabela 9.15 Resultados estatísticos relativos ao modelo desenvolvido para a acidez do óleo de Soja Refinado por validação externa.....	93
Tabela 9.16. Resumo da otimização dos modelos referentes ao óleo de soja refinado.	93
Tabela 9.17. Resultados estatísticos relativos aos modelos desenvolvidos para o óleo de Soja de Processo.	94
Tabela 9.18. Resultados estatísticos relativos aos modelos desenvolvidos para o óleo de Colza Crú.	95
Tabela 9.19. Resultados estatísticos relativos aos modelos desenvolvidos para o Azeite.	96
Tabela 9.20. Resumo da otimização dos modelos referentes ao azeite.....	97
Tabela 9.21. Resumo dos testes t-student realizados aos modelos do óleo de girassol crú....	100
Tabela 9.22 Resumo dos testes t-student realizados aos modelos do óleo de soja crú.....	101
Tabela 9.23. Resumo dos testes t-student realizados aos modelos do óleo de soja refinado.	102
Tabela 9.24. Resumo dos testes t-student realizados aos modelos do óleo de soja de processo.	103
Tabela 9.25. Resumo dos testes t-student realizados aos modelos do óleo de colza crú.....	104
Tabela 9.26. Resumo dos testes t-student realizados aos modelos do azeite.	105
Tabela 9.27. Resumo dos erros médios para os vários parâmetros do óleo de girassol crú....	107
Tabela 9.28. Resumo dos erros médios para os vários parâmetros do óleo de soja crú.....	107
Tabela 9.29. Resumo dos erros médios para os vários parâmetros do óleo de soja de processo.	108
Tabela 9.30. Resumo dos erros médios para os vários parâmetros do óleo de soja de refinado.	108
Tabela 9.31. Resumo dos erros médios para os vários parâmetros do óleo de colza crú.	109
Tabela 9.32. Resumo dos erros médios para os vários parâmetros do azeite.	110
Tabela 12.1. Ordem cronológica das amostras colecionadas para o desenvolvimento de modelos.....	119
Tabela 12.2. Valores dos parâmetros das amostras utilizadas para os modelos do óleo de girassol crú, obtidos pelos métodos de referência pela Sovena Group.....	122
Tabela 12.3. Valores dos parâmetros das amostras utilizadas para os modelos do óleo de soja crú, obtidos pelos métodos de referência pela Sovena Group.....	124
Tabela 12.4. Valores dos parâmetros das amostras utilizadas para os modelos do óleo de soja refinado, obtidos pelos métodos de referência pela Sovena Group.	128
Tabela 12.5. Valores dos parâmetros das amostras utilizadas para os modelos do óleo de soja de processo, obtidos pelos métodos de referência pela Sovena Group.	130

Tabela 12.6. Valores dos parâmetros das amostras utilizadas para os modelos do óleo de colza crú, obtidos pelos métodos de referência pela Sovena Group.....	131
Tabela 12.7. Valores dos parâmetros das amostras utilizadas para os modelos do Azeite, obtidos pelos métodos de referência pela Sovena Group.....	133

ESTA PÁGINA FOI DEIXADA EM BRANCO PROPOSITADAMENTE.

Abreviaturas, Siglas e Símbolos

AOCS – Sociedade Americana de Químicos de Óleos (American Oil Chemists' Society)
ATR – Reflexão Total Atenuada (Attenuated Total Reflectance)
CC – Colza Crú
COE – Deslocamento por subtração de uma constante (Constant Offset Elimination)
CR – Colza Refinada
CUF – Companhia União Fabril
DFT – Transformada de Fourier Descontínua (Discrete Fourier Transformation)
DRIFTS – Espectroscopia de Infravermelho de Reflectância Difusa por Transformada de Fourier (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectrometry)
ECN – Número de Carbonos Equivalentes (Equivalent Carbon Number)
EN – Norma Europeia
EUA – Estados Unidos da América
FFA – Ácidos Gordos Livres (Free Fatty Acids)
FID – Detetor de Ionização de Chama (Flame Ionization Detector)
FIR – Espectroscopia de Infravermelho Longínquo (Far Infrared Spectrometry)
FT – Transformada de Fourier (Fourier Transformation)
FT-IR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (Fourier Transformation - Infrared)
FT-NIR – Espectroscopia de Infravermelho Próximo por Transformada de Fourier (Fourier Transformation - Near Infrared)
GC – Girassol Crú
H+MV – Humidade e Matérias Voláteis
HCl – Ácido Clorídrico
HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High-Performance Liquid Chromatography)
I.V. – Índice de Iodo (Iodine Value)
ICS – Sociedade Internacional de Quimiometria (International Chemometrics Society)
ISO – Norma Internacional
IV – Infravermelho
KBr – Brometo de Potássio
KI – Iodeto de Potássio
KOH – Hidróxido de Potássio
MIR – Infravermelho Médio (Mid-Infrared)
MPA – Multi Purpose Analyzer
MSC – Correção Multiplicativa de Sinal (Multiplicative Scatter Correction)
NaOH – Hidróxido de Sódio
NIR – Infravermelho Próximo (Near-Infrared)

NP – Norma Portuguesa

PALOP – Países Africanos de Língua Oficial Portuguesa

PCA – Análise dos Componentes Principais (Principal Component Analysis)

PLS – Mínimos Quadrados Parciais (Partial Least Squares)

ppm – partes por milhão

RMSECV – Raiz Quadrada do Erro Médio da Validação Cruzada (Root Mean Square Error of Cross Validation)

RMSEE – Raiz Quadrada do Erro Médio da Estimação (Root Mean Square Error of Estimation)

RMSEP – Raiz Quadrada do Erro Médio de Predição (Root Mean Square Error of Prediction)

RPD – Desvio Residual de Previsão (Residual Prediction Deviation)

SC – Soja Crú

SLS – Subtração de uma linha reta (Straight Line subtraction)

SNV – Variação de padrão normal (Standard Normal Variate)

SOP – Sovena Oilseeds Portugal

SP – Soja de Processo

SPCG – Sovena Portugal – Consumer Goods

SR – Soja Refinado

SSE – Soma dos Quadrados dos Erros (Sum of Squares for Error)

TAG – Triacilgliceróis

UA – Unidades Arbitrárias

UV – Ultravioleta

1. Introdução

Os óleos vegetais são hoje um produto do quotidiano, com uma vasta gama de aplicações, muito populares na fritura de alimentos. O azeite é hoje reconhecido como a gordura mais saudável do mundo, considerado um produto de topo, devido ao seu sabor e benefícios para a saúde.

Na indústria alimentar, os parâmetros de qualidade são muito exigentes, pois os produtos que chegam ao consumidor têm um impacto direto na sua saúde.

A Sovena, uma empresa com origem em Portugal, e atualmente internacional, tem que garantir que o cliente está a comprar um produto de confiança, com as especificações acordadas e para isso é necessário ter um controlo de qualidade rigoroso.

A qualidade do azeite e dos óleos vegetais, depende de vários parâmetros, sendo os mais importantes, no caso do azeite, o grau de acidez, índice de peróxidos, absorvância no ultravioleta e a análise sensorial. Como acontece noutras indústrias, a adulteração de produtos também acontece na indústria alimentar. Para detetar se um óleo vegetal ou um azeite sofreram adulteração, a análise à composição em ácidos gordos (triacilglicerídeos) e esteróis são uma mais-valia.

As especificações típicas e recomendadas para estes produtos (indicando os valores máximos e mínimos dos parâmetros) encontram-se descritas na legislação nacional e europeia em documentos técnicos do *Codex Alimentarius*. Os métodos para a determinação dos parâmetros encontram-se em normas portuguesas, europeias e internacionais, existindo até sociedades científicas como a AOCS (*American Oil Chemists' Society*) que publicam métodos oficiais e recomendados para a análise de óleos vegetais e afins.

Os parâmetros incluídos neste estudo foram a acidez, o índice de peróxidos, a absorvância no ultravioleta, o fósforo, o sabão, as impurezas, o índice de anisidina, os ácidos gordos e alguns esteróis no caso do azeite.

Em relação aos produtos, foram estudados os óleos de soja, girassol e colza e quanto ao azeite, o azeite virgem extra.

O controlo do produto é efetuado na receção da matéria-prima (óleo bruto, óleo refinado, azeite), quando o óleo está nos tanques de armazenamento, durante o processo de refinação dos óleos, após o loteamento dos óleos ou azeites e antes do embalamento.

Os métodos de referência para a análise dos óleos e azeites, são frequentemente técnicas de química clássica como titulações e métodos instrumentais como a cromatografia. Requerem o consumo de reagentes, que têm um custo elevado e são perigosos para a saúde humana e meio ambiente. Para além disso são muito demorados (por exemplo, uma análise de ácidos gordos por cromatografia pode durar cerca de uma hora) e exigem especialização do analista.

Nos últimos anos, a espectroscopia tornou-se uma ferramenta fundamental na química analítica. A espectroscopia de infravermelho cria uma ponte entre a estrutura e a atividade das moléculas. Observando a reação das moléculas quando sujeitas a um tipo de radiação, consegue-se saber a sua estrutura.

Uma das espectroscopias mais importantes é a espectroscopia de infravermelho (IR). Não existem dois compostos com exatamente o mesmo espectro de infravermelho. Este espectro é portanto, uma impressão digital do composto. Por essa razão, a espectroscopia de infravermelho é uma grande ferramenta qualitativa.

Na zona do infravermelho, temos uma sub-região designada por infravermelho próximo (NIR). Esta região é usada em espectroscopia, sendo designada por espectroscopia de infravermelho próximo. Esta região tem muitas sobreposições e combinações e apesar de não ser uma boa ferramenta do ponto de vista qualitativo, é uma ferramenta muito importante para análise quantitativa.

A espectroscopia de infravermelho próximo foi a técnica abordada no presente estudo.

Os espectros geram até milhares de sinais. Para ser possível usar esta informação são necessários métodos estatísticos e matemáticos complexos, pois estamos a lidar com um grande número de variáveis.

Para esta tarefa foram desenvolvidos métodos como o PLS (*Partial Least Squares*), um método de regressão multivariável, que é capaz de relacionar quantitativamente as pequenas mudanças na absorvância em vários comprimentos de onda com a concentração de um composto presente na amostra do referente espectro.

Para aplicar métodos complexos como este, é necessário dispendir muito tempo.

No entanto, com o aparecimento dos computadores, a maioria dos algoritmos criados, já são parte integrante de *software*, e os microprocessadores atuais já são capazes de correr estes algoritmos rápida e eficazmente.

Atualmente, graças aos espectrofotómetros com transformada de Fourier (por exemplo, espectrofotómetros FT-NIR), é possível obter um espectro em menos de um minuto.

Em conclusão, com a tecnologia atual, existem condições para substituir parcialmente, os métodos de análise tradicionais pela metodologia FT-NIR.

Neste trabalho, tentou-se desenvolver modelos matemáticos que conseguissem prever os parâmetros físico-químicos dos óleos e azeites já mencionados acima. Foi utilizado o *software*

OPUS/QUANT, que possui o algoritmo PLS, juntamente com o espectrofotômetro MPA da *Bruker* para a recolha dos espectros.

Ao contrário dos métodos de análise de referência, a tecnologia FT-NIR aplicada à análise dos óleos e azeites, não consome demasiado tempo, não utiliza reagentes e não requer conhecimentos laboratoriais avançados por parte do analista, conseguindo dar uma resposta rápida à fábrica.

ESTA PÁGINA FOI DEIXADA EM BRANCO PROPOSITADAMENTE.

2. Grupo Sovena

O **Grupo Sovena** tem 4 áreas de negócio inter-relacionadas e que cobrem toda a cadeia de valor dos azeites e azeitonas, mas também dos óleos e mesmo dos sabões. (1)



Figura 2.1. Grandes áreas do Grupo Sovena.

História do Grupo Sovena

Nos finais do século XIX, Alfredo da Silva cria o primeiro grupo industrial, comercial e financeiro de Portugal – a Companhia União Fabril, CUF.

No início do século XX, era já o maior grupo português, com um complexo industrial no Barreiro representativo do avanço tecnológico, desenvolvimento empresarial e modernização institucional e com uma enorme abrangência de negócio, desde a construção naval até aos óleos alimentares passando pelos adubos, têxteis e ácidos. Contudo, em 1974, a instabilidade social e política causada pelo fim da ditadura em Portugal, a CUF desintegrou-se.

Já nos finais do século XX, com o regresso da estabilidade, Jorge de Mello e José de Mello levaram a cabo a reconstrução do grupo. Começou pela aquisição da Sociedade ALCO, Algodeira Comercial e Industrial em 1982, cuja área de negócio era a extração, pré-tratamento e embalagem de óleos alimentares, adquirindo de seguida a Fábrica Torrejana de Azeites em 1985. Na década de 90, com o objetivo de reforçar a posição do grupo no mercado de óleos e azeites, seguem-se mais aquisições: a LUSOL (extração e pré-tratamento de óleos e produção de sabões); TAGOL (extração e pré-tratamento de oleaginosas e soja); e a SOVENA, criada em 1956 por uma parceria entre a CUF, a Macedo e Coelho e a Sociedade Nacional de Sabões, para comercialização de óleos vegetais e sabões.

O início do século XXI marcou a reestruturação do Grupo através da concentração das atividades de extração na TAGOL e de embalagem na SOVENA, e de uma nova vaga de aquisições devido à necessidade crescente de responder a um mercado já não internacional mas sim mundial.

Em 2002, ao adquirir a AGRIBÉTICA em Sevilha e a posterior integração na Sovena Ibérica de Aceites (pré-tratamento e embalagem de óleos vegetais), permitiram um crescimento fenomenal, tornando-se assim no 1º operador da Península Ibérica.

Estando já em 1º lugar na Península Ibérica, o Grupo decide expandir-se para o Brasil, adquirindo assim os ativos da Simão & Companhia, em 2004, com a intenção de relançar a marca Andorinha no mercado Brasileiro. Segue-se, em 2005, a aquisição de 80% do capital da EastCoast Olive Oil, o maior importador e embalador de azeite nos EUA.

Agora com uma forte presença em 3 continentes, em 2006 o Grupo conquista a SOMED para a criação de uma nova empresa sediada em Marrocos, a Soprolives, que visa produzir e comercializar azeite para abastecer diversos mercados internacionais. No mesmo ano, a Tagol em parceria com a Bunge, constitui a Biocolza, cuja principal atividade na extração de semente de colza e comercialização de produtos daí resultantes, e adquire 80% do capital da Exoliva, empresa dedicada exclusivamente à preparação e embalagem de azeitonas essencialmente para exportação e com uma posição relevante nos mercados Russo, Ucrâniano e Médio Oriente. Em 2007 ocorrem também enormes desenvolvimentos no grupo. A Sovena MENA (Middle East & North Africa), na Tunísia é criada para abastecer o Mercado tunisino e países vizinhos; em parceria com a Atitlan é criado o projeto Elaia cujo objetivo é a plantação de cerca de 10000 hectares de olival; e é constituída a Agrodiesel, uma parceria com a Diester, cuja fábrica foi instalada junto da fábrica da Tagol e iniciou operação no mesmo ano.

O ano de 2008 é marcado pela reestruturação e unificação da identificação e imagem do, até então, grupo ALCO e respetivas empresas, passando este a denominar-se Sovena Group, com 4 unidades de negócio distintas: Biodiesel, Agriculture, Oilseeds e Consumer Goods.

O Grupo Sovena é o 2º operador mundial de azeites, fisicamente presente em 7 países – Portugal, Espanha, EUA, Brasil, Angola, Tunísia e Marrocos – e com exportações para mais de 70 países, o Grupo dá emprego, em todo o mundo, a mais de 1100 colaboradores.

As suas sete fábricas em Portugal, Espanha, EUA e Tunísia, embalam marcas de referência dos mercados onde se encontram estabelecidos como o Oliveira da Serra e Fula em Portugal, Hacendado (Mercadona) em Espanha ou para onde exporta, como o Andorinha no Brasil. (1) (2)

2.1. Sovena Portugal – Consumer Goods

Situada no Barreiro, é o berço do Grupo Sovena. Foi nesta unidade fabril que decorreu o estágio de seis meses, onde foi elaborada a presente dissertação.

A Sovena Portugal - Consumer Goods, efetua refinação, loteamento e embalagem de óleos vegetais e azeites. São comercializados produtos que vão desde azeites a óleos vegetais passando por azeitonas, vinagres e sabões.

As operações fabris estão atualmente presentes em Portugal, Espanha, Estados Unidos da América e Tunísia, existindo ainda presença comercial em Angola e no Brasil e exporta regularmente para mais de 70 países nos 5 continentes.

A fábrica da Sovena Portugal - Consumer Goods, situada no Barreiro, é hoje a maior fábrica de refinação e embalagem de óleos e azeites em Portugal.

Nesta fábrica são produzidas grandes marcas portuguesas como Fula, Oliveira da Serra ou Andorinha.

A fábrica detém uma refinaria com capacidade diária de refinação de 350 tons de óleo de girassol ou de 320 tons de óleo de soja. São embalados diariamente, nos mais diversos formatos e tamanhos, 90.000 L de azeite, 650.000 L de óleo. É hoje a empresa com maior peso no abastecimento dos mercados de óleo português e PALOP, sendo responsável pela produção de 80% do óleo consumido em Portugal e por mais de 50% nos PALOP. (1)

2.2. Óleos Vegetais

A matéria-prima dos óleos vegetais são as oleaginosas (sementes, cocos, frutas ou cereais) das quais se pode obter óleo para usar nas mais diversas aplicações como cozinhar, fabrico de alimentos, de sabão, lubrificantes, cosméticos e até biocombustíveis. (3)

O óleo vegetal é obtido prensando as sementes e extraíndo o óleo com solvente ou água; o resíduo que sobra (farelo) é usado para incorporação em alimentação animal.

Os óleos vegetais são ricos em ácidos gordos mono e poli insaturados, nutrientes de grande importância para a saúde humana. (3)

2.2.1. Óleo de Soja

O óleo de soja é de entre todos os óleos, o mais produzido no mundo. A semente de soja, é a *Glycine max (L) Merr* (4). Um bago de soja contém 4 sementes, sendo que cada uma delas contém cerca de 20% de óleo, como indica a tabela seguinte. (5)

Tabela 2.1. Composição de uma semente de soja (percentagem de massa).

Proteínas	Óleo	Cinzas	Hidratos de Carbono
40.3	21.0	4.9	33.9

Em relação à composição do óleo, este é muito rico em ácidos gordos (Triacilglicerídeos), teor relativamente alto de tocoferol e baixo teor em ácidos gordos livres, como indicado na tabela seguinte que compara o óleo cru com o óleo refinado. (5)

Tabela 2.2. Composição típica do óleo de soja cru e refinado.

<i>Componentes</i>	Óleo Cru	Óleo Refinado
<i>Triacilglicerídeos (%)</i>	95-97	>99
<i>Fosfolípidos (%)</i>	1.5 – 2.5	0.003-0.045
<i>Matéria não saponificável (%)</i>	1.6	0.3
<i>Fitoesterol</i>	0.33	0.13
<i>Tocoferol</i>	0.15 - 0.21	0.11-0.18
<i>Hidrocarbonetos</i>	0.014	0.01
<i>Ácidos gordos livres (%)</i>	0.3 - 0.7	<0.05
<i>Traços de Metais</i>		
<i>Ferro (ppm)</i>	1 - 3	0.1 – 0.3
<i>Cobre (ppm)</i>	0.03 - 0.05	0.02 – 0.06

Em relação aos ácidos gordos, a tabela seguinte mostra a composição típica dos mesmos no óleo de soja. (5)

Tabela 2.3. Composição típica de ácidos gordos no óleo de soja.

<i>Ácido gordo</i>	Estrutura	(% mássica)
<i>Láurico</i>	12:0	-
<i>Mirístico</i>	14:0	0.1
<i>Palmítico</i>	16:0	11.0
<i>Palmitoleico</i>	16:1	0.1
<i>Esteárico</i>	18:0	4
<i>Oleico</i>	18:1	23.4
<i>Linoleico</i>	18:2	53.2
<i>Linolénico</i>	18:3	7.8
<i>Araquídico</i>	20:0	0.3
<i>Gadoleico</i>	20:1	-
<i>Eicosadienóico</i>	20:2	-
<i>Beênico</i>	22:0	0.1
<i>Lignocérico</i>	24:0	-

Relativamente à nomenclatura dos ácidos gordos, na segunda coluna (Estrutura), o primeiro valor corresponde ao número de átomos de carbono e o segundo valor corresponde ao número de ligações simples, duplas ou triplas.

Como se pode verificar pela tabela, o óleo de soja, tem no mínimo 2 ácidos gordos insaturados em grande quantidade e uma quantidade muito reduzida de ácidos gordos saturados,

Os ácidos linoleico e linolénico são bons para a saúde humana, mas causam instabilidade oxidativa no óleo, por essa razão usam-se métodos como a modificação no cultivo da semente, modificações genéticas e a hidrogenação para passar o ácido linolénico a ácido linoleico e o ácido linoleico a ácido oleico, melhorando este aspeto do óleo de soja. (5)

Em relação às propriedades físicas, os valores típicos para óleo de soja encontram-se na tabela seguinte. (5)

Tabela 2.4. Propriedades físicas típicas do óleo de soja.

<i>Propriedade</i>	<i>Valor</i>
<i>Massa específica (25°C) (g/cm³)</i>	0.9175
<i>Índice de refração, n_d^{25}</i>	1.4728
<i>Temperatura de fusão (°C)</i>	-10; -16

O óleo de soja é usado em diversas aplicações, com destaque para a indústria alimentar, na produção de óleos para cozinhar, óleos para saladas, para produção de produtos como a margarina, maionese, molhos e até como gordura vegetal pura na produção de alguns alimentos.

2.2.2. Óleo de Girassol

O nome da espécie correspondente ao girassol é *Helianthus annuus* L (4). Esta planta necessita de um clima quente e temperado para o seu desenvolvimento, o seu cultivo envolve um processo mais complexo e rigoroso que a soja.

O girassol é a apenas a quarta maior fonte de óleo vegetal. A característica mais importante do óleo de girassol é o facto de apresentar um teor de ácido linoleico alto e um teor muito reduzido de ácido linolénico. (6)

Existem vários tipos de sementes de girassol, sendo que uma semente de girassol contém aproximadamente 50% de óleo. Existem vários tipos de óleo de girassol, uns mais ricos em ácido oleico e outros com menor quantidade. (5)

As suas utilizações são idênticas à do óleo de soja, no entanto está ofuscado pela concorrência de outros óleos, como a soja e a colza (canola), e limitado por só poder ser cultivado com eficiência em algumas zonas do mundo.

Em relação aos ácidos gordos, a tabela seguinte mostra a composição dos mesmos no óleo de girassol. (5)

Tabela 2.5. Composição típica de ácidos gordos no óleo de girassol.

Ácido gordo	Estrutura	(% mássica)
Láurico	12:0	0.5
Mirístico	14:0	0.2
Palmítico	16:0	6.8
Palmitoleico	16:1	0.1
Esteárico	18:0	4.7
Oleico	18:1	18.6
Linoleico	18:2	68.2
Linolénico	18:3	0.5
Araquídico	20:0	0.4
Gadoleico	20:1	-
Eicosadienóico	20:2	-
Beênico	22:0	-
Lignocérico	24:0	-

Como se pode verificar, o ácido linoleico apresenta um teor elevado (68.2%) e o ácido linolénico um teor muito reduzido (0.5%).

O óleo de girassol pode ser dividido em três categorias, de acordo com o teor em ácido oleico, o óleo de girassol normal, o óleo de girassol alto oleico e o óleo de girassol médio oleico.

A composição do óleo de girassol normal é a que está na tabela anterior, no caso do óleo de girassol alto oleico, a composição do ácido oleico situa-se entre 75-90% com o ácido linoleico entre 2%-17%, no caso do óleo de girassol médio oleico, a composição do ácido oleico situa-se entre 43-70% com o ácido linoleico entre 18%-45%.

Em relação às propriedades físicas, alguns valores típicos para óleo de girassol encontram-se na tabela seguinte. (6)

Tabela 2.6 Propriedades físicas típicas do óleo de girassol.

Propriedade	Valor
Massa específica (25°C) (g/cm ³)	0.918-0.923
Índice de refração, n_D^{25}	1.461-1.468
Temperatura de fusão (°C)	18; -20

2.2.3. Óleo de Colza

O óleo de colza é obtido através das sementes com as seguintes designações: *Brassicanapus L.*, *Brassicacampestris L.*, *Brassicajuncea L.* e *BrassicatournefortüGouan* (4); para o óleo de canola apenas as três primeiras são válidas.

Estudos mostram que um dos ácidos gordos contidos no óleo de colza, o ácido erúico (C22:1 ω -9), tem efeitos negativos para a saúde, tendo sido estabelecido que o teor deste ácido não deve exceder os 2%.

Cada semente contém cerca de 40% de óleo, sendo a colza é a segunda maior fonte de óleo vegetal a seguir à soja.

Em relação à composição do óleo, este é muito rico em ácidos gordos tal como a soja, teor relativamente alto de tocoferol e baixo teor em ácidos gordos livres, como indicado na tabela seguinte. (5)

Tabela 2.7. Composição típica do óleo de canola.

Componentes	Canola
<i>Triacilglicerídeos (%)</i>	94.4-99.1
<i>Fosfolípidos (%)</i>	<2.5
<i>Matéria não saponificável (%)</i>	0.5-1.2
<i>Clorofila (ppm)</i>	5-50
<i>Tocoferol (ppm)</i>	700-1200
<i>Ácidos gordos livres (%)</i>	0.4 - 0.12
<i>Enxofre (ppm)</i>	3-25

Em relação aos ácidos gordos, a tabela seguinte mostra a composição típica dos mesmos no óleo de canola. (5)

Tabela 2.8. Composição típica de ácidos gordos no óleo de canola (percentagem de massa).

Ácido gordo	Estrutura	(%)
<i>Láurico</i>	12:0	-
<i>Mirístico</i>	14:0	-
<i>Palmítico</i>	16:0	3.9
<i>Palmitoleico</i>	16:1	0.2
<i>Estearico</i>	18:0	1.9
<i>Oleico</i>	18:1	64.1
<i>Linoleico</i>	18:2	18.7
<i>Linolénico</i>	18:3	9.2
<i>Araquídico</i>	20:0	0.6
<i>Gadoleico</i>	20:1	1
<i>Eicosadienóico</i>	20:2	-
<i>Beênico</i>	22:0	0.2
<i>Lignocérico</i>	24:0	0.2

Em relação às propriedades físicas, alguns valores típicos para óleo de canola encontram-se na tabela seguinte. (5) (6)

Tabela 2.9. Propriedades físicas típicas do óleo de canola.

Propriedade	Valor
Densidade relativa (20°C / água a 20°C) (g/cm ³)	0.914-0.917
Índice de refração, n_d^{40}	1.465-1.467
Temperatura de fusão (°C)	-9

O óleo de canola é usado nas mesmas aplicações que a soja, para além disso, ainda é possível usá-lo em outras áreas da indústria e para biodiesel. (5)

2.2.4. Óleos de Amendoim e Milho

O óleo de amendoim e o óleo de milho não foram estudados neste trabalho, mas também são produzidos no *Grupo Sovena*. (1)

Óleo de Amendoim

O óleo de amendoim é extraído do fruto seco, cuja espécie designa-se: *A rachis hypogaea L.* (4)
Por cada tonelada de amendoim é possível obter cerca de 200 a 300 quilogramas de óleo, cada semente contém cerca de 45% de óleo, esta semente cresce debaixo da terra.

O óleo é extraído normalmente e não é necessária uma hidrogenação, sendo as suas aplicações as mesmas do óleo de soja. (5)

À medida que a semente amadurece, a teor de óleo e ácidos gordos (Triacilglicerídeos) aumenta e o teor de ácidos gordos livres diminui. Mais especificamente, o ácido oleico aumenta e o ácido linoleico diminui, o que melhora estabilidade oxidativa. (5)

Em relação aos ácidos gordos, a tabela seguinte mostra a composição típica dos mesmos no óleo de amendoim. (5)

Tabela 2.10. Composição típica de ácidos gordos no óleo de amendoim (percentagem de massa).

Ácido gordo	Estrutura	(%)
<i>Palmítico</i>	16:0	7.4-12.5
<i>Esteárico</i>	18:0	2.7-4.9
<i>Oleico</i>	18:1	41.3-67.4
<i>Linoleico</i>	18:2	13.9-35.4
<i>Araquídico</i>	20:0	1.2-1.9
<i>Beênico</i>	22:0	2.1-3.6
<i>Lignocérico</i>	24:0	0.9-1.7

O óleo de amendoim é usado maioritariamente na fritura e produção de alimentos.

Óleo de Milho

O óleo de milho está contido no germe ou embrião da semente, que está dentro do bago de milho. A designação da espécie é *Zeamays L.* (4)

Para ser possível extrair o óleo propriamente dito, são necessários vários processos para preparar as sementes, por isso este óleo não é tão importante industrialmente como os anteriores. (5)

Em relação á sua composição, é rico em ácidos gordos insaturados, tem um teor baixo em ácidos gordos saturados, um teor muito baixo em ácido linolénico e um bom nível em antioxidantes naturais.

Em relação aos ácidos gordos, a tabela seguinte mostra a composição típica dos mesmos no óleo de milho. (4)

Tabela 2.11. Composição típica de ácidos gordos no óleo de milho (percentagem de massa).

Ácido gordo	Estrutura	(%)
<i>Láurico</i>	12:0	<0.3
<i>Mirístico</i>	14:0	<0.3
<i>Palmítico</i>	16:0	8.6-16.5
<i>Palmitoleico</i>	16:1	<0.5
<i>Esteárico</i>	18:0	<3.3
<i>Oleico</i>	18:1	20.0-42.2
<i>Linoleico</i>	18:2	34.0-65.6
<i>Linolénico</i>	18:3	<2
<i>Araquídico</i>	20:0	0.3-1
<i>Gadoleico</i>	20:1	0.2-0.6
<i>Eicosadienóico</i>	20:2	<0.1
<i>Beênico</i>	22:0	<0.5
<i>Lignocérico</i>	24:0	<0.5

O óleo de milho é utilizado na culinária para produção de margarinas, maioneses, molhos para salada e uma pequena quantidade para resinas, plásticos, lubrificantes e óleos similares e pela indústria farmacêutica. (7)

2.3. Azeite

O azeite, pelo contrário, não é extraído de sementes, é obtido por processos mecânicos, com a maceração e esmagamento das azeitonas, é obtido o azeite contido nos tecidos vegetais das azeitonas, resulta uma pasta que é posteriormente prensada e decantada para a obtenção de azeites virgem ou virgem extra. O azeite pode ser consumido cru, para além de ser rico em ácidos gordos também é rico em vitaminas. (1)

O azeite, também denominado por “*óleo de oliva*” e “*olive oil*”, é obtido por processos mecânicos, sob condições que não alterem o óleo, o azeite está contido nos tecidos vegetais das azeitonas. O fruto de onde se extrai o azeite, a azeitona, é obtido de uma árvore denominada por Oliveira, cuja espécie se designa por *Olea europaea* L. (6)

Uma oliveira dá, em média, 20 quilogramas de azeitonas e para produzir uma 1 litro de azeite é necessário cerca de 5 a 6 quilogramas de azeitonas. (8)

A azeitona contém cerca de 38% a 58% de azeite e até 60% de água. (9)

O azeite distingue-se dos outros óleos vegetais anteriormente referidos, ao contrário dos outros óleos vegetais, o azeite pode ser consumido cru, sem qualquer tratamento, apresenta muitos benefícios para saúde e um sabor agradável.

Em relação às suas aplicações, o azeite é principalmente usado na culinária pelo sabor que confere à comida e ser uma gordura muito saudável, também é usado para fritar. (5)

Alguns dos valores típicos das propriedades físicas do azeite encontram-se na tabela seguinte. (6) (10)

Tabela 2.12. Propriedades físicas típicas do azeite.

Propriedade	Valor
Peso específico (25°C) (g/cm ³)	0.909-0.915
Índice de refração, n_D^{25}	1.4680-1.4705
Temperatura de fusão (°C)	4;-12
Calor específico (J/g.°C)	2
Temperatura de ebulição (°C)	299
Viscosidade (cP)	84

Em relação à composição, o azeite pode ser dividido em duas frações, a fração saponificável, que também pode ser designada por fração maioritária, pois representa 99% do azeite e pela fração não saponificável (ou minoritária). (11)

A fração saponificável é constituída principalmente por triacilglicerídeos, diacilglicerídeos, monoglicerídeos, ácidos gordos livres, e quantidades muito pequenas de fosfolípidos, glicósidos e ceras.

A composição típica dos vários triacilglicerídeos presentes no azeite encontra-se na tabela seguinte. (11)

Tabela 2.13. Composição típica de ácidos gordos no Azeite.

Ácido gordo	Estrutura	(% massa)
Láurico	12:0	Traços
Mirístico	14:0	<0.05
Palmítico	16:0	7.5-20.0
Palmitoleico	16:1	0.3-3.5
Heptadecanóico	17:0	<0.3
Heptadecenóico	17:1	<0.3
Estearico	18:0	0.5-5
Oleico	18:1	55.0-83.0
Linoleico	18:2	3.5-21.0
Linolénico	18:3	<1
Araquídico	20:0	<0.6
Beênico	22:0	<0.2
Erúcico	22:1	Traços
Lignocérico	24:0	<0.2

No caso dos diacilglicerídeos, a concentração varia entre 1 e 2,8%, e para os monoglicerídeos é menor que 0,25%. (11) (5)

A quantidade de ácidos gordos livres varia com o tipo de azeite e é um critério muito importante na classificação do azeite, como está descrito num dos próximos parágrafos.

As ceras não devem ultrapassar os 350 mg/Kg, e os fosfolípidos os 150 mg/Kg. (11)

Em relação á fração não saponificável, esta é constituída pelos seguintes tipos de compostos: hidrocarbonetos, tocoferóis, esteróis, álcoois gordos, compostos fenólicos, compostos voláteis e pigmentos. (11) (5)

O hidrocarboneto em maior quantidade é o esqualeno, no caso dos pigmentos são a clorofila e os carotenóides, em relação aos esteróis, uma composição típica encontra-se na tabela seguinte. (11)

Tabela 2.14. Composição típica dos esteróis presentes no Azeite.

<i>Esterol</i>	(%)
<i>Colesterol</i>	≤ 0.5
<i>Campesterol</i>	≤ 0.4
<i>Estigmasterol</i>	< Campesterol
<i>β-Sitoesterol</i>	≥ 93.0
<i>Δ-7-Estigmasterol</i>	≤ 0.4

Antes de ser embalado o azeite é classificado em diferentes categorias (11):

- **Azeites virgens:** são os óleos obtidos do fruto da oliveira somente por processos mecânicos, particularmente em condições térmicas que não alterem o óleo, e que não tenham sido submetidos a tratamentos para além da lavagem, decantação, centrifugação e filtração. Esta categoria divide-se dois tipos:
 - **Azeite extra virgem:** é um azeite virgem com acidez, expressa em ácido oleico, inferior a 0,8%. Este tipo não sofre processos de refinamento, sendo considerado de altíssima qualidade que pode ser vendido diretamente ao consumidor.
 - **Azeite virgem:** é um azeite virgem com acidez, expressa em ácido oleico, compreendido entre 0,8 e 2%. Apesar de ter uma qualidade inferior ao do extra virgem este tipo de azeite também pode ser vendido diretamente ao consumidor.
 - **Azeite lampante:** é um azeite virgem com acidez, expressa em ácido oleico, superior a 2%. Este tipo de azeite é impróprio para consumo.
- **Azeite refinado:** azeite obtido a partir de azeite virgem lampante por métodos de refinação. A sua acidez, expressa em ácido oleico, não pode exceder 0,3%. Neste tipo de azeite há perda parcial de antioxidantes relativamente ao azeite virgem, devido ao processo de refinamento a que este é submetido.
- **Azeite:** consiste na mistura de azeite virgem, apto para consumo humano, com azeite refinado. A sua acidez livre, expressa em ácido oleico, não pode exceder 1%.
- **Óleo de bagaço de azeitona refinado:** óleo obtido a partir do óleo de bagaço de azeitona crú por métodos de refinamento. A sua acidez não pode exceder os 0,3%.
- **Óleo de bagaço de azeitona:** consiste na mistura de óleo de bagaço de azeitona refinado com azeite virgem. A sua acidez total não pode exceder 1%.

3. Métodos de Análise de Referência – Óleos Vegetais

3.1. Acidez

Definição: Percentagem de ácidos gordos livres (expresso em % de ácido oleico) presente no óleo, também pode ser apresentado como índice de acidez em miligramas de hidróxido de sódio (KOH) necessário para neutralizar os ácidos gordos livres em um grama de óleo.

Interesse: É uma medida dos ácidos gordos livres (FFA) contidos no óleo, estes resultam da hidrólise dos glicerídeos presentes no óleo, e contribuem para odores e sabores desagradáveis e outras características negativas.

Normas aplicáveis: ISO 660.

Método Analítico: A percentagem de ácidos gordos livres é facilmente determinada por titulação com hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), o resultado é apresentado como uma percentagem de ácido oleico livre. Também se pode apresentar a percentagem de ácidos gordos em termos de índice de acidez multiplicando a percentagem por 1,99. Para efeitos de cálculo considera-se o ácido oleico como referência na maioria dos óleos.

Reagentes:

-Solução de hidróxido de potássio de 0,5N ou 0,1N etanólico ou metanólico.

-Solução de indicador de fenolftaleína

Procedimento: Pesar 5-10 g da amostra num erlenmeyer de 250 ml, dissolver com 100 ml de etanol, juntar 1 ml do de indicador de fenolftaleína, titular, com aquecimento e agitando continuamente com hidróxido de potássio (KOH) de 0,5N (ou 0,1N se prevemos acidez inferior a 2) até observar a mudança no indicador. (12) (11) (13) (6)

O grau de acidez em percentagem de ácido de oleico é dado pela seguinte expressão (14):

$$\text{Grau de Acidez} = \frac{V \times M \times c \times 100}{1000 \times m}$$

Onde,

V: Volume em ml da solução de hidróxido de potássio (KOH) utilizada.

M: Peso molecular do ácido em que se expressa a acidez.

c: Concentração em moles por litro da solução de hidróxido de potássio (KOH) utilizada.

m: Peso em gramas da amostra.

Para apresentar o resultado em índice de acidez:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{56,1 \times V \times c}{m}$$

Especificações: Normalmente aceita-se até 4% de acidez para óleos brutos e até 0.1% para óleos refinados, no caso do azeite, acima dos 2% será considerado impróprio para consumo.

3.2. Grau de Oxidação

Através do índice de peróxidos, do índice de Anisidina e das absorvâncias no UV, podemos saber quão avançada está a oxidação de um óleo.

3.2.1. Índice de Peróxidos

Definição: Indica o conteúdo de peróxidos formados no óleo, em miliequivalentes de oxigénio ativo por quilograma de amostra, é medido através da quantidade de iodo libertado do iodeto de potássio (KI). (11)

Interesse: Permite avaliar o estado de oxidação de um óleo, é uma boa aproximação nos estados iniciais da oxidação, pois os hidroperóxidos são produtos primários da oxidação do óleo, mais especificamente, da oxidação dos ácidos gordos insaturados. (6)

Normas aplicáveis: ISO 3960.

Método Analítico: Calcula-se através do iodo libertado do iodeto de potássio (KI), pois este parâmetro corresponde à quantidade de substâncias presentes na amostra capazes de oxidar o iodeto de potássio em meio acético, portanto supõe-se que as substâncias que oxidam o iodeto de potássio (KI) são peróxidos. (11)

O peso da amostra a analisar varia consoante o intervalo de valores que prevemos obter. Se esperamos obter um índice entre 1 e 30, a amostra deve ser de 5 gramas. (15)

Reagentes:

- Iso-octano e ácido acético glacial puro, isentos de oxigénio.
- Solução aquosa, saturada de iodeto de potássio, isenta de iodo e iodatos.
- Soluções aquosas de tiosulfato de sódio de 0,01 N e 0,002 N.
- Solução indicadora de amido de 1 por 100 em água destilada.

Procedimento:

- Colocar a amostra, rapidamente, em um frasco com tampa de 250 ml, seco com gás inerte.
- Dissolver com 50 ml de iso-octano/ácido acético rapidamente com agitação, de seguida, juntar 0.5 ml de iodeto potássio diluído.
- Agitar levemente durante 1 minuto, de seguida, juntar 100 ml de água, agitar vigorosamente.
- Titular o iodo libertado, com a solução de tiosulfato de sódio de 0,01 N, usando 0.5 ml do indicador de amido.
- Paralelamente, efetuar o mesmo ensaio mas numa amostra sem óleo, o índice deve dar 0.
- Calcular o índice com a seguinte fórmula:

$$I.P. = \frac{(V - V_0) \cdot c \cdot 1000}{m}$$

Onde,

c: Concentração, em moles por litro, da solução de tiosulfato,

V: Tiosulfato consumido na titulação (ml),

m: Peso da amostra (g),

V₀: Tiosulfato consumido na titulação da amostra em branco (ml).

Especificações:

Tabela 3.1. Especificações do índice de peróxidos de óleos vegetais refinados.

Índice de peróxidos (meq O ₂ /kg)	Situação
≤2	Limite à data de embalagem
≤10	Limite de Especificação
≤20	Limite Legal

3.2.2. Absorvâncias no UV

Definição: Indica o conteúdo de ácidos gordos polinsaturados isomerizados, ou seja dienos e trienos conjugados. O resultado é normalmente apresentado com o valor dos coeficientes de extinção no UV, nos comprimentos de onda de 230 (dienos) e de 270 (trienos) nanómetros, normalmente designados por K₂₃₀ e K₂₇₀. (13) (16) (11)

Interesse: Os dienos conjugados são hidroperóxidos, portanto estes também são produtos de oxidação primária.

Normas aplicáveis: NP 970.

Método Analítico: A amostra de óleo que vai ser analisada é dissolvida num solvente apropriado, determinando-se, em seguida, a absorvância da solução no comprimento de onda desejado. Com a Lei de Lambert-Beer calcula-se os coeficientes de extinção:

$$K_{\lambda} = \frac{A_{\lambda}}{c \cdot e}$$

K_λ: Coeficiente de extinção específico no comprimento de onda λ;

c: Concentração da dissolução em g/100ml;

e: Espessura do caminho ótico em cm;

A_λ: Absorvância lida no comprimento de onda λ.

Normalmente o solvente usado é o iso-octano.

Especificações: Normalmente os valores máximos aceitáveis para os óleos são 7.0 e 2.0, para os comprimentos de onda de 230 e 270 nanómetros.

3.2.3. Índice de Anisidina

Definição: Indica conteúdo de aldeídos (produtos secundários da oxidação) formados no óleo, mede a quantidade de aldeídos α e β insaturados no óleo. O índice de anisidina é expresso como cem vezes a absorvância de uma solução de 1g de óleo em 100 ml de solvente iso-octano e do reagente p-anisidina, medida a 350 nm numa célula de 10 mm.

Interesse: Os peróxidos tendem a decompor-se e a formar aldeídos que são considerados produtos secundários da oxidação, estes produtos, para além de terem um sabor forte e desagradável, sobrepõem a região UV dos dienos e trienos conjugados referidos no método anterior, o que pode induzir em erro esse ensaio. Este método não necessita de temperaturas altas nem de ácidos fortes.

Normas aplicáveis: ISO 6885.

Método Analítico: Na presença de ácido acético, a p-Anisidina reage com os compostos aldeídicos presentes no óleo, obtendo-se um produto amarelado, a intensidade da cor depende da quantidade de aldeídos e da sua estrutura, este composto apresenta absorvância nos 350 nm. (16)

O método consiste em dissolver a amostra em iso-octano.

Posteriormente, encher dois tubos de ensaio com essa solução, juntar a p-anisidina ao primeiro e ácido acético ao segundo, para ambos, agitar e esperar 8 minutos, no escuro, por fim, medir a absorvância a 350 nm, do primeiro tubo de ensaio (A_1) e do segundo tubo (A_0).

Num terceiro tubo juntar iso-octano com p-anisidina, agitar e manter no escuro 8 minutos e medir a absorvância (A_2) a 350 nm. (17)

O índice de anisidina é calculado pela seguinte fórmula:

$$A.V. = \frac{100QV \times [1.2(A_1 - A_2 - A_0)]}{m}$$

Onde,

V: Volume em que foi dissolvida a amostra ($V = 25$ ml).

Q: Conteúdo da amostra da solução medida baseada no que o índice de anisidina é expresso ($Q = 0.01$ g/ml).

A_0 : Absorvância da solução que não reagiu.

A_1 : Absorvância da solução que reagiu.

A_2 : Absorvância do branco.

1.2: Fator de correção para a diluição da primeira solução.

m: Massa da amostra de óleo em gramas.

Especificações: Normalmente aceita-se valores até 9 ou 10 para óleos refinados.

3.3. Índice de Iodo

Definição: Quantidade de iodo adsorvido em gramas por 100 gramas de óleo, determinada pelo uso da solução de Wijs.

Interesse: Indica o grau de insaturação do óleo, mas não especificamente de um ácido gordo.

Normas aplicáveis: ISO 3961.

Método Analítico: A amostra de óleo dissolvida em tetracloreto de carbono é tratada com um excesso conhecido de uma solução de iodocloreto em ácido acético glacial (Reagente de Wijs). O excesso de iodocloreto é tratado com iodeto de potássio e o iodo libertado é estimado por titulação com uma solução de tiosulfato de sódio. (12)

Reagentes:

- Iodeto de potássio (10%) (p/v) (isento de iodo e iodato);
- Tiosulfato de sódio 0,1N;
- Tetracloreto de carbono puro;
- Indicador de amido;
- Reagente de Wijs.

Procedimento:

O peso da amostra depende do índice de iodo previsto, se for previsto um índice ≤ 5 , a amostra deve ser de 3 gramas.

Colocar a amostra num erlenmeyer de 500 ml, onde já esteja 25 ml de tetracloreto de carbono e dissolver. Deixar repousar, no escuro, durante 1 ou 2 horas consoante o índice previsto.

Juntar 20 ml de solução de iodeto de potássio e 100 ml água. Titular com a solução de tiosulfato de sódio 0,1N, usando o amido como indicador, até que a cor azul desapareça depois de agitação intensa. Fazer um ensaio em branco.

O índice de iodo é dado pela seguinte expressão (18):

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{12,69 \times c \times (V_1 - V_2)}{m}$$

Onde,

V_1 : Volume em ml da solução de tiosulfato de sódio utilizada no ensaio em branco.

V_2 : Volume em ml da solução de tiosulfato de sódio utilizada.

c : Concentração, em moles por litro, da solução de tiosulfato de sódio utilizada.

m : Peso em gramas da amostra.

Especificações: Segundo a NP 2037:2004, em Portugal o índice de iodo deve apresentar valores entre 75 e 150. (19)

3.4. Sabão de Sódio

Definição: Quantidade de sabão de sódio em mg/Kg de óleo.

Interesse: O hidróxido de sódio é usado na refinação do óleo, na etapa de neutralização na forma de soda caustica, reage com os ácidos gordos, através de uma reação de saponificação, obtendo-se sabão. É necessário verificar o teor de sabão de sódio antes de processos como hidrogenação, devido a poder envenenar os catalisadores, normalmente não são aceitáveis valores superiores a 5 ppm. (6)

Normas aplicáveis: NP 1664.

Método Analítico: O método consiste numa titulação em acetona, com ácido clorídrico, usando azul bromofenol como indicador. (20)

Reagentes:

-Dissolução de 0,1 gramas de azul bromofenol em 100 ml etanol a 95 %.

-Acetona recentemente destilada e com 2 % em volume de água destilada.

-Ácido clorídrico de 0.01 N.

Procedimento:

1. Preparação do solvente do sabão: A 100 ml de acetona juntar 0.5 ml da solução alcoólica de bromofenol, a cor deve ser amarelo, se não for, adicionar tanto quanto necessário de ácido clorídrico de 0.01 N até isso acontecer.

2. Usar o solvente preparado em 1, para lavar o tubo de ensaio, colocar cerca de 40 gramas de óleo nesse tubo, aquecer em banho-maria e agitar.

3. Colocar no tubo de ensaio 50 ml do solvente de 1, aquecer novamente e agitar. Aguardar a separação de duas camadas líquidas. Se existir sabão, a camada superior fica azulada.

4. Titular com o ácido clorídrico até a viragem ao amarelo.

O teor, em mg de oleato de sódio por quilograma de óleo, é:

$$\frac{0.01 \times V \times 304}{m \times 10^{-3}} = \frac{3040V}{m}$$

Onde,

m: Massa, em gramas, da amostra.

V: Volume, em ml, de ácido clorídrico gastado na titulação.

304: Peso Molecular do oleato de sódio.

Especificações: Normalmente o máximo de sabão não deve ultrapassar os 0.005 % (m/m). (4)

3.5. Composição em Ácidos Gordos

Definição: Percentagens dos vários tipos de ácidos gordos presentes no óleo, desde os menores de C14 a C24 e ainda os C18-*trans*.

Interesse: Os ácidos gordos são o principal componente dos óleos vegetais, são benéficos para a saúde, portanto, é muito importante saber a composição dos mesmos num óleo, pois alguns ácidos gordos têm maior influência na estabilidade oxidativa, e cada tipo de óleo tem uma composição típica, é importante também saber a composições devido às especificações do produto.

Normas aplicáveis: ISO 5508/5509.

Método Analítico: Este método baseia-se na separação e determinação por Cromatografia Gás-Líquido dos esteres metílicos dos ácidos gordos.

A fase móvel é um gás, normalmente usa-se hélio (He) ou azoto (N₂), para arrastar pela coluna aquecida, os esteres metílicos dos ácidos gordos ou triglicerídeos esterificados. Os componentes da mistura são eluídos com o gás e detetados e medidos à saída da coluna.

Os esteres de ácidos gordos saem pela ordem do número de carbonos da cadeia, o tempo de retenção é indicado no eixo horizontal, este é informação qualitativa e a área por baixo da curva é informação quantitativa.

Para um mesmo número de carbonos, é esperada a seguinte ordem na eluição: saturado, monoinsaturado, disaturado e as formas *trans* seguidas das formas *cis*.

O detetor usado é o *Detetor de Ionização de Chama* (FID). (21)

Procedimento:

1. Preparar os esteres metílicos: Colocar 350 mg de óleo limpo (filtrado) num erlenmeyer de 50 ml, adicionar 6 ml de uma solução de 0,5 N de hidróxido de sódio metanólico, 7 ml de trifluoreto de boro e reguladores de ebulição. Ligar o erlenmeyer a um condensador, aquecer sobre refluxo até as gotas desaparecerem (5-10 minutos). Adicionar trifluoreto de boro pelo topo do condensador. Continuar a aquecer por 2 minutos. Adicionar 2-5 ml de heptano na mistura pelo topo do condensador. Continuar a aquecer por 1 minuto. Remover a fonte de calor e a seguir o condensador. Adicionar uma pequena quantidade de uma solução de hidróxido sódio saturado no erlenmeyer até o nível do líquido atingir o “pescoço” do erlenmeyer. Transferir cerca de 1 ml da camada superior (solução de heptano) para um tubo de ensaio e adicionar anidrido de sulfato de sódio para remover traços de água. A solução terá um teor de cerca de 5-10 % de ésteres metílicos e pode ser injetada na coluna da cromatografia. (12)

2. O cromatógrafo deve-se configurar segundo os seguintes parâmetros:

Temperatura da coluna: 185°C.

Temperatura do detetor: 200°C.

3. Injetar 0.1-2 µl da amostra e obter as leituras.

A partir do cromatograma, dividindo a área correspondente a um determinado composto pelo somatório de todas as áreas, é possível obter a composição em percentagem dos vários ácidos gordos. (12)

Especificações:

A tabela seguinte mostra as gamas de valores para a composição dos ácidos gordos recomendadas pelo *Codex Alimentarius STAN 210* para os óleos estudados neste trabalho. (4)

Tabela 3.2. Composição dos ácidos gordos para os óleos de colza, soja e girassol, segundo o Codex Alimentarius STAN 210.

Ácidos Gordos	Colza	Colza (baixo erúxico)	Soja	Girassol	Girassol (alto oleico)	Girassol (médio oleico)
C6:0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C8:0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C10:0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C12:0	ND	ND	ND-0.1	ND-0.1	ND	ND
C14:0	ND-0.2	ND-0.2	ND-0.2	ND-0.2	ND-0.1	ND-1
C16:0	1.5-6.0	2.5-7.0	8.0-13.5	5.0-7.6	2.6-5.0	4.0-5.5
C16:1	ND-3.0	ND-0.6	ND-0.2	ND-0.3	ND-0.1	ND-0.05
C17:0	ND-0.1	ND-0.3	ND-0.1	ND-0.2	ND-0.1	ND-0.05
C17:1	ND-0.1	ND-0.3	ND-0.1	ND-0.1	ND-0.1	ND-0.06
C18:0	0.5-3.1	0.8-3.0	2.0-5.4	2.7-6.5	2.9-6.2	2.1-5.0
C18:1	8.0-60.0	51.0-70.0	17-30	14.0-39.4	75-90.7	43.1-71.8
C18:2	11.0-23.0	15.0-30.0	48.0 -59.0	48.3-74.0	2.1-17	18.7-45.3
C18:3	5.0-13.0	5.0-14.0	4.5-11.0	ND-0.3	ND-0.3	ND-0.5
C20:0	ND-3.0	0.2-1.2	0.1-0.6	0.1-0.5	0.2-0.5	0.2-0.4
C20:1	3.0-15.0	0.1-4.3	ND-0.5	ND-0.3	0.1-0.5	0.2-0.3
C20:2	ND-1.0	ND-0.1	ND-0.1	ND	ND	ND
C22:0	ND-2.0	ND-0.6	ND-0.7	0.3-1.5	0.5-1.6	0.6-1.1
C22:1	> 2.0-60.0	ND-2.0	ND-0.3	ND-0.3	ND-0.3	ND
C22:2	ND-2.0	ND-0.1	ND	ND-0.3	ND	ND-0.09
C24:0	ND-2.0	ND-0.3	ND-0.5	ND-0.5	ND-0.5	0.3-0.4
C24:1	ND-3.0	ND-0.4	ND	ND	ND	ND

ND – Não detetável (menor que 0.05%).

3.6. Outros Parâmetros Importantes

Fósforo

Definição: Indicação da quantidade de fósforo no óleo em *ppm*.

Interesse: Permite avaliar o teor de fosfatídeos (Gomas) presentes no óleo, estes prejudicam a neutralização e causam incrustações. (3) (6)

Normas aplicáveis: Método interno do laboratório da Sovena Portugal – Consumer Goods, com base no Projeto Norma Portuguesa NP4246:1992.

Humidade (Igualmente aplicável ao azeite)

Definição: Indica a percentagem de água presente no óleo.

Interesse: A água presente no óleo induz reações de hidrólise, consequentemente aumento da quantidade de ácidos gordos livres. (6)

Normas aplicáveis: ISO 662.

Cor Lovibond (Igualmente aplicável ao azeite)

Definição: Número correspondente a uma cor padrão na escala de Lovibond.

Interesse: Os ácidos gordos (principais constituintes dos óleos vegetais) não têm cor forte, a cor do óleo depende de componentes coloridos e pigmentos, como a clorofila que confere cor verde e prejudica a estabilidade oxidativa devido à foto-oxidação, normalmente as especificações exigem valores altos para o amarelo e baixas para as restantes. (3) (6)

Normas aplicáveis: ISO 15305.

Tempo de estabilidade (Igualmente aplicável ao azeite)

Definição: Número de horas até o óleo mostrar sinais de rançosidade, quando sujeito a uma dada temperatura e um dado caudal de ar. (6)

Interesse: Avaliar a estabilidade do óleo a longo prazo, para garantir que o tempo de vida do satisfaz o consumidor.

Normas aplicáveis: ISO 6885

Matéria Insaponificável

Definição: Peso, em gramas, de matéria não saponificável, insolúvel em água e solúvel no solvente utilizado no teste, em um quilograma de óleo. (6)

Interesse: Avaliar o teor de matérias insaponificáveis, como esteróis ou pigmentos.

Normas aplicáveis: ISO 18609.

Impurezas insolúveis

Definição: Percentagem (m/m) de um conjunto de substâncias insolúveis, num solvente volátil, nas condições descritas pela norma. (6)

Interesse: As impurezas podem ser restos de sementes, sujidade resíduos da extração, entre outros.

Normas aplicáveis: ISO 663.

4. Métodos de Análise de Referência – Azeite

A análise dos parâmetros mais importantes para a qualidade do azeite, é efetuada com base no Regulamento Comunitário (CEE) nº 2568/91 e respetivas alterações. (22)

4.1. Acidez

Definição: Percentagem de ácidos gordos livres (expresso em % de ácido oleico) presente no azeite.

Interesse: É uma medida dos ácidos gordos livres (FFA) contidos no azeite, estes resultam de reações de hidrólise dos triacilglicerídeos, a quantidade destes compostos influencia ao grau de acidez do azeite e consequentemente a sua classificação.

Normas aplicáveis: Regulamento Comunitário (CEE) nº 2568/91/Anexo II.

Método Analítico: A percentagem de ácidos gordos livres é facilmente determinada por titulação com hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), o resultado é apresentado como uma percentagem de ácido oleico livre.

Reagentes:

-Solução de hidróxido de potássio de 0,5N ou 0,1N etanólico ou metanólico.

-Solução de indicador de fenolftaleína

Procedimento: Pesar 10-20 g da amostra num erlenmeyer de 250 ml, dissolver com 100 ml de etanol, juntar 1 ml do de indicador de fenolftaleína, titular, com aquecimento e agitando continuamente com hidróxido de potássio (KOH) de 0,5N ou 0,1N até observar a mudança no indicador.

O grau de acidez em percentagem de ácido de oleico é dado pela seguinte expressão:

$$\text{Grau de Acidez} = \frac{V \times M \times c \times 100}{1000 \times m}$$

Onde,

V: Volume em ml da solução de hidróxido de potássio (KOH) utilizada.

M: Peso molecular do ácido em que se expressa a acidez (M=282 no caso do ácido oleico).

c: Concentração em moles por litro da solução de hidróxido de potássio (KOH) utilizada.

m: Peso em gramas da amostra.

Especificações:*Tabela 4.1. Especificações típicas da acidez dos diferentes tipos de azeite.*

Tipo de Azeite	Acidez (%)
Azeite virgem extra	≤ 0.8
Azeite virgem	0.8-2
Azeite refinado	≤ 0.3
Azeite	≤ 1

4.2. Índice de Peróxidos

Definição: Indica o conteúdo de peróxidos formados no azeite, em miliequivalentes de oxigénio ativo por quilograma de amostra, é medido através da quantidade de iodo libertado do iodeto de potássio (KI).

Interesse: Permite avaliar o estado de oxidação do azeite, é uma boa aproximação nos estados iniciais da oxidação, pois os hidroperóxidos são produtos primários da oxidação, mais especificamente, da oxidação dos ácidos gordos insaturados.

Normas aplicáveis: Regulamento Comunitário (CEE) nº 2568/91/Anexo III.

Método Analítico: Calcula-se através do iodo libertado do iodeto de potássio (KI), pois este parâmetro corresponde à quantidade de substâncias presentes na amostra capazes de oxidar o iodeto de potássio em meio acético, portanto supõe-se que as substâncias que oxidam o iodeto de potássio (KI) são peróxidos.

O peso da amostra a analisar varia consoante o intervalo de valores que prevemos obter. Se esperamos obter um índice entre 0 e 12, a amostra deve ser de 2 a 5 gramas.

Reagentes:

- Solução de clorofórmio e ácido acético glacial puro, isentos de oxigénio.
- Solução aquosa, saturada de iodeto de potássio, isenta de iodo e iodatos.
- Soluções aquosas de tiosulfato de sódio de 0,01 N e 0,002 N.
- Solução indicadora de amido de 10 por 100 em água destilada.

Procedimento:

- Colocar a amostra, rapidamente, em um frasco com tampa de 250 ml, seco com gás inerte.
- Dissolver primeiro com 10 ml de clorofórmio e em seguida com 15 ml de ácido acético, ambos rapidamente e com agitação, de seguida, juntar 1 ml de iodeto potássio.
- Agitar levemente durante 1 minuto, de seguida deixar 5 minutos no escuro.
- Juntar 100 ml de água e agitar vigorosamente.
- Titular o iodo libertado, com a solução de tiosulfato de sódio de 0,01 N, usando o indicador de amido.
- Paralelamente, efetuar o mesmo ensaio mas numa amostra sem óleo, o índice deve dar 0.
- Calcular o índice com a seguinte fórmula:

$$I.P. = \frac{(V - V_0) \cdot c \cdot 1000}{m}$$

Onde,

c: Concentração, em moles por litro, da solução de tiosulfato,

V: Tiosulfato consumido na titulação (ml),

m: Peso da amostra (g),

V₀: Tiosulfato consumido na titulação da amostra em branco (ml).

Especificações: Normalmente aceita-se valores até 20 para o azeite virgem e virgem extra, no caso do azeite que contem azeite virgem e refinado, aceita-se até 15.

4.3. Absorvâncias no UV

Definição: Indica o conteúdo de ácidos gordos polinsaturados isomerizados, ou seja dienos e trienos conjugados. O resultado é normalmente apresentado com o valor dos coeficientes de extinção no UV, nos comprimentos de onda de 232 (dienos) e de 272 (trienos) nanómetros, normalmente designados por K_{232} e K_{270} .

Interesse: À medida que a oxidação avança, os hidroperóxidos formam dienos conjugados, portanto estes também são produtos da oxidação.

Normas aplicáveis: Regulamento Comunitário (CEE) nº 2568/91/Anexo IX.

Método Analítico: Idêntico aos óleos vegetais (descrito no capítulo anterior).

Sendo que no caso do azeite, pode ser necessário calcular o ΔK :

$$\Delta K = K_m - \frac{K_{m-4} + K_{m+4}}{2}$$

K_m : Coeficiente de extinção específico no comprimento de onda m , normalmente 270 nm.

Especificações:

Tabela 4.2 Especificações típicas das absorvâncias dos diferentes tipos de azeite.

Tipo de Azeite	K270	K232
Azeite virgem extra	≤ 0.22	≤ 2.50
Azeite virgem	≤ 0.25	≤ 2.60

4.4. Composição em Ácidos Gordos

Definição: Percentagens dos vários tipos de ácidos gordos presentes no azeite, desde os menores de C14 a C24 e ainda os C18-*trans*.

Interesse: Os ácidos gordos são o principal componente do azeite, são benéficos para a saúde, portanto, é muito importante saber a composição dos mesmos no azeite, pois alguns ácidos gordos têm maior influência na estabilidade oxidativa, e cada tipo de óleo tem uma composição típica, é importante também saber a composições devido às especificações do produto.

Normas aplicáveis: Regulamento Comunitário (CEE) nº 2568/91/Anexos XA e XB (Anexo XB, alterado pelo Regulamento (CE) nº 796/2002).

Método Analítico: Este método é idêntico ao método utilizado nos óleos vegetais (descrito no capítulo anterior), ou seja segundo a norma ISO5508. Sendo a única diferença a preparação dos ésteres metílicos.

Para a preparação dos ésteres metílicos existe o Método A e o Método B.

Método A: Transesterificação a frio por meio de uma solução metanólica de hidróxido de potássio.

Método B: Metilação a quente por meio de uma solução metanólica de metóxido de sódio, seguida de uma esterificação em meio ácido.

Utiliza-se o Método A nos seguintes azeites:

- Azeites virgens com acidez livre inferior a 3,3%;
- Azeite refinado;
- Azeite (lote de azeites virgens com azeite refinado);
- Óleo de bagaço de azeitona refinado;
- Óleo de bagaço de azeitona (lote de azeites virgens com óleo de bagaço de azeitona refinado).

Utiliza-se o Método B nos seguintes azeites:

- Azeite virgem com acidez livre superior 3,3%;
- Óleo de bagaço de azeitona bruto.

Método A

Formação dos esteres metílicos por transesterificação numa solução metanólica de hidróxido de potássio, como fase intermédia antes da saponificação.

Reagentes:

- Metanol;
- Heptano;
- Solução metanólica de hidróxido de sódio de 2N.

Procedimento: Num tubo de ensaio com tampa de rosca 5 ml, pesar cerca de 0.1 g de amostra de azeite. Juntar 2 ml de heptano e agitar. Juntar 0.2 ml da solução metanólica de hidróxido de sódio de 2N, tapar com a tampa com junta PTFE, fechar bem e agitar energeticamente durante 30 segundos. Deixar repousar até que a parte superior da solução fique límpida. Decantar a camada superior, que contém os esteres metílicos. A solução de heptano está pronta para ser injetada no cromatógrafo.

Método B

Neutralização dos ácidos gordos livres e metanólise alcalina dos glicéridos, seguida de uma esterificação dos ácidos gordos em meio ácido.

Reagentes:

- Metanol;
- Heptano;
- Solução metanólica de 0.2 N de metóxido de sódio;
- Solução metanólica a 0.2% de fenolftaleína;
- Solução metanólica de 1 N de ácido sulfúrico;
- Solução aquosa saturada de cloreto de sódio.

Procedimento: Deitar 0.25 g da amostra de azeite num balão volumétrico de 50 ml com esmerilado. Com o funil, juntar 10 ml da solução metanólica de 0.2 N de metóxido de sódio e o regulador de ebulição. Adaptar o refrigerante de refluxo, agitar e levar à ebulição. A solução deve ficar límpida ao fim de cerca de 10 minutos e a reação estará praticamente terminada ao fim de cerca de 15 minutos. Retirar o balão da fonte de calor, aguardar o final do refluxo, retirar o refrigerante e juntar duas gotas da solução de fenolftaleína. Juntar alguns mililitros da solução metanólica de 1 N de ácido sulfúrico, até ficar incolor, e, em seguida, mais 1 ml. Adaptar o refrigerante e levar de novo à ebulição, mantendo-a durante cerca de 20 minutos. Retirar o balão da fonte de calor e arrefecê-lo em água corrente. Retirar o refrigerante, juntar 20 ml da solução saturada de cloreto de sódio e agitar. Juntar 5 ml de heptano, tapar o balão e agitar energeticamente durante 15 segundos. Deixar decantar até à separação completa das duas fases. Juntar de novo uma parte da solução saturada de cloreto de sódio, até que a fase aquosa atinja a parte inferior do gargalo do balão. A camada superior contida no gargalo é a que contém os esteres metílicos. A solução obtida está a ser injetada no cromatógrafo de fase gasosa.

Especificações:

A tabela seguinte mostra as gamas de valores para a composição dos ácidos gordos recomendadas pelo *Codex Alimentarius STAN 033* para os vários tipos de azeite. (23)

Tabela 4.3. Composição dos ácidos gordos para os vários tipos de azeite, segundo o Codex Alimentarius STAN 033.

Ácidos Gordos	Azeite Virgem	Azeite Refinado
C14:0	0.0-0.05	0.0-0.05
C16:0	7.5-20.0	7.5-20.0
C16:1	0.3-3.5	0.3-3.5
C17:0	0.0-0.3	0.0-0.3
C17:1	0.0-0.3	0.0-0.3
C18:0	0.5-5	0.5-5
C18:1	55.0-83.0	55.0-83.0
C18:2	3.5-21.	3.5-21.
C18:3*		
C20:0	0.0-0.6	0.0-0.6
C20:1	0.0-0.4	0.0-0.4
C22:0	0.0-0.2	0.0-0.2
C24:0	0.0-0.2	0.0-0.2
C18:1 trans	0.0-0.05	0.0-0.20
C18:2 trans+C18:3 trans	0.0-0.05	0.0-0.30

*Informação pendente pelo Comité de Óleos e Gorduras.

4.5. Composição em Esteróis

Definição: Percentagens dos vários tipos de esteróis presentes no azeite e o teor de esteróis totais em ppm.

Interesse: Proporciona informação sobre a identidade do azeite. O β -Sitosterol é o esteroide em maior quantidade no azeite, já o Campesterol e o Estigmasterol numa percentagem muito baixa. Os óleos de sementes ricos em Campesterol, Estigmasterol e Δ -7-Estigmasterol, as percentagens variam dependendo do tipo de semente (soja, girassol, colza, etc.). A adição de óleos de sementes ao azeite altera significativamente a composição dos esteróis. Portanto, a análise dos esteróis é o método mais eficaz para detetar adulterações no azeite.

Normas aplicáveis: Regulamento Comunitário (CEE) nº 2568/91/Anexo V.

Método Analítico: A matéria gorda, adicionada de α -colestanol como padrão interno, é saponificada com hidróxido de potássio em solução etanólica, em seguida, o insaponificável é extraído com éter etílico. Posteriormente efetua-se a separação do insaponificável por cromatografia em camada fina de gel de sílica, isolando-se as zonas correspondentes à fração esterólica e à fração de eritrodiol e uvaol.

Os esteróis, o eritrodiol e o uvaol recuperados no gel de sílica são convertidos nos respetivos trimetilsililéteres, através da adição de um reagente de sililação e, em seguida, são analisados por cromatografia em fase gasosa em coluna capilar.

A percentagem de cada esteroide, calculada através da análise do cromatograma, é obtida de acordo com a seguinte equação:

$$\% \text{ esteroide } x = \frac{A_x}{A} \times 100$$

Onde,

A_x : Área, no cromatograma, do pico do esteroide x ,

A : Soma das áreas das bandas do cromatograma de cada um dos esteróis.

O teor de esteróis totais, em mg/kg, é calculado através da soma dos teores de cada um dos esteróis, dados pela seguinte equação:

$$\% \text{ esteroide (mg/100g)} = \frac{A_x \times m_s \times 100}{A_s \times m}$$

Onde,

A_x : Área, no cromatograma, do pico do esteroide x ,

A_s : Área, no cromatograma, do pico do α -colestanol,

m_s : Massa de α -colestanol adicionada, em miligramas,

m : Massa da amostra, em gramas.

Informação detalhada sobre este método, pode ser encontrada no *Regulamento (CE) Nº2568/1991 – Anexo V*, que está no Anexo D do presente trabalho.

Especificações:

A tabela seguinte mostra os valores da composição dos esteróis recomendados pelo *Codex Alimentarius STAN 033* para o azeite. (23)

Tabela 4.4. Composição dos esteróis presentes no azeite, segundo o Codex Alimentarius STAN 033.

Esterol	Valor (%)
Colesterol	≤ 0.5
Brassicasterol	≤ 0.2 para óleo de bagaço da azeitona, ≤ 0.1 para os outros
Campesterol	≤ 4
Stigmasterol	< Campesterol
Δ-7- Stigmasterol	≤ 0.5
β-Sitoesterol+Δ-5-avenasterol+Δ-5-23-Estigmastadienol+Clerosterol+Sitostanol+Δ-5-24-Estigmastadienol	≥ 93.0

A tabela seguinte mostra o teor mínimo de esteróis recomendados pelo *Codex Alimentarius STAN 033* para o azeite. (23)

Tabela 4.5. Teor mínimo de esteróis dos vários tipos de azeite, segundo Codex Alimentarius STAN 033.

Tipo de Azeite	Total de esteróis (mg/kg)
Azeite Virgem	1000
Azeite Refinado	
Azeite	
Óleo de bagaço de azeitona refinado	1800
Óleo de bagaço de azeitona	1600

4.6. Outros Parâmetros Importantes

Ceras

Definição: Teor de ésteres alifáticos de C₄₀ a C₄₆ em mg/kg, presentes no azeite.

Interesse: As ceras são compostos que provêm da esterificação de álcoois alifáticos com os ácidos gordos livres. Esta análise é usada para detetar misturas de azeite com óleo de bagaço, pois estes apresentam um teor de ceras mais elevado (2000 mg/kg).

Estigmastadieno

Definição: Teor de estigmastadienos em mg/kg, presentes no azeite.

Interesse: O estigmastadieno é um hidrocarboneto difícil de eliminar no processo de refinação. Na etapa de descoloração de desodorização, ocorre uma desidratação intramolecular, formando-se um dieno. No azeite, o dieno formado é o estigmastadieno, devido ao β -Sitosterol ser o esteroide mais abundante. Valores de estigmastadieno superiores a 0.05 mg/kg podem indicar a presença de azeite refinado no azeite virgem.

Teor em eritrodiol + uvaol

Definição: Percentagem da soma do eritrodiol e uvaol, em relação aos esteróis.

Interesse: O eritrodiol (convencionalmente entendido como o conjunto dos dióis eritrodiol e uvaol) é um constituinte da fração insaponificável do azeite. A sua concentração é mais elevada em óleos de bagaço de azeitona do que em azeites virgens, pelo que a sua determinação pode servir para detetar a presença de óleo de bagaço de azeitona.

Diferença ECN42

Definição: Composição de triacilgliceróis (TAG) em azeites, em termos do número de átomos de carbono equivalente respetivo, com base nas diferenças entre os resultados analíticos obtidos por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) e o teor teórico, calculado a partir da composição de ácidos gordos.

Interesse: O ECN (Equivalent Carbon Number) é usado para detetar a presença de óleos de sementes ricos em ácido linoleico no azeite.

5. Espectroscopia de Infravermelho Próximo por Transformada de Fourier (FT-NIR)

5.1. A Espectroscopia de Infravermelho

A descoberta da luz infravermelha

Em 1800 d.c., o astrônomo Friedrich Wilhelm Herschel analisou o espectro da luz solar. Para criar o espectro, ele direcionou a luz solar por um prisma de vidro, para que a luz fosse dividida em diferentes cores. Herschel mediu a capacidade térmica de cada cor, usando termômetros com lâmpadas negras. Quando ele mediu a temperatura a seguir à parte vermelha do espectro, percebeu que existia um tipo de radiação invisível. Surpreendentemente, ele descobriu que a área a seguir à zona vermelha tinha a maior capacidade térmica. Chegou à conclusão que deveria existir um tipo de luz diferente após a zona do vermelho, invisível ao olho humano. Esta luz ficou conhecida como o “*Infravermelho*”. (24) (25)

Após essa conclusão, Herschel colocou um recipiente com água, entre o prisma e o termômetro, e observou que a temperatura medida era inferior à medida na experiência sem a água. Consequentemente, a água tem de absorver parcialmente a radiação. Ainda conseguiu descobrir, que rodando o prisma (relacionado com a gama do espectro), a diferença de temperaturas para cada cor variava. (24) (25)

A espectroscopia de infravermelho mede a luz infravermelha que é a absorvida por uma substância. Esta absorção depende do comprimento de onda da luz. (25) (26)

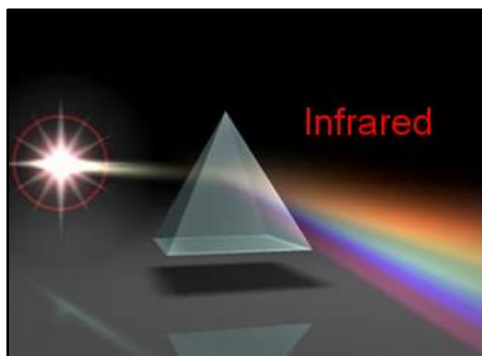


Figura 5.1. Ilustração da experiência de Herschel (25).

O espectro eletromagnético

A luz visível e a luz infravermelha são dois tipos de radiação eletromagnética, mas com comprimentos de onda e frequências diferentes. Geralmente, a radiação eletromagnética é definida pelo *comprimento de onda* λ ou pela *frequência linear* ν . O comprimento de onda é a distância entre dois máximos numa onda sinusoidal. (27)

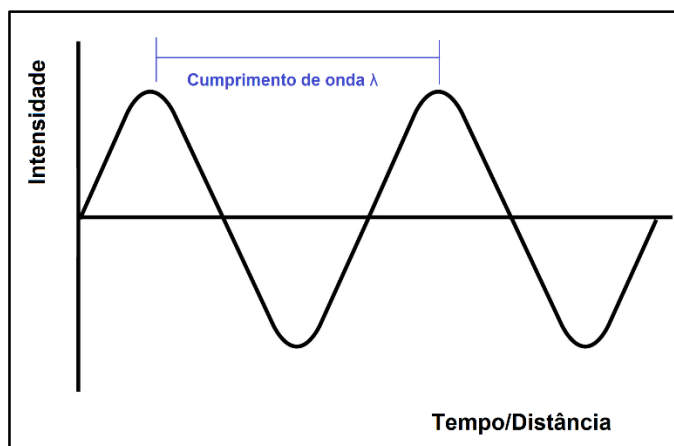


Figura 5.2. Ilustração do conceito de comprimento de onda (25).

A frequência é o número de comprimentos de onda por unidade de tempo.

Como todas as ondas eletromagnéticas viajam à velocidade da luz, a frequência de um dado comprimento de onda pode ser calculada pela equação:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

De acordo com a *Lei da Radiação de Planck*, a frequência de uma radiação eletromagnética é proporcional à sua energia:

$$E = h \cdot \nu$$

Em espectroscopia de infravermelho, usa-se o número de onda para descrever a radiação eletromagnética. O número de onda é número de comprimentos de onda por unidade de distância. Para um comprimento de onda λ em micrómetros, o número de onda ν' , em cm^{-1} , é dado por:

$$\nu' = 10000 \cdot \frac{1}{\lambda}$$

O espectro eletromagnético é composto por vários tipos de radiação eletromagnética, cada uma com gamas diferentes de comprimento de onda, número de ondas e energia. (28)

Como ilustra a figura seguinte, existem desde radiações como os raios gama, até às ondas de rádio, a zona da radiação infravermelha encontra-se entre a luz visível e as micro-ondas (5 a 12500 cm^{-1})

A radiação Infravermelha está dividida em 3 zonas: Infravermelho próximo (NIR), Infravermelho médio (MIR), Infravermelho longínquo (FIR). (27)

A radiação utilizada neste trabalho foi a zona do infravermelho próximo (NIR).

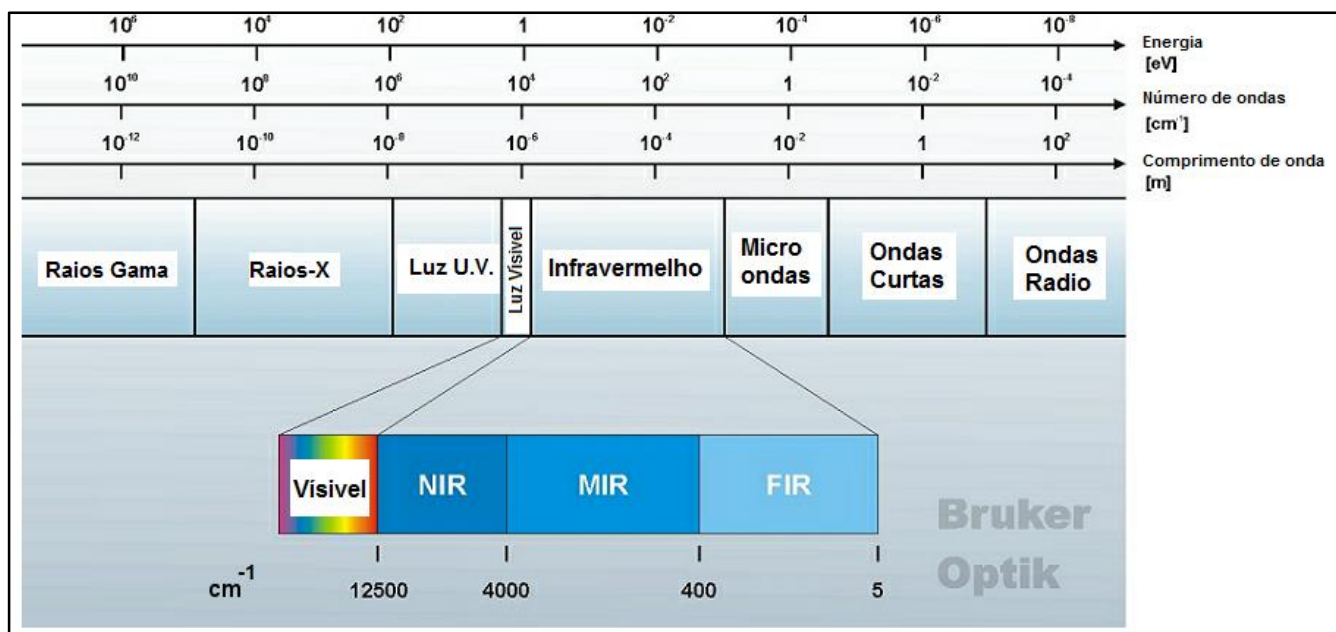


Figura 5.3. Espectro eletromagnético (25).

Interação radiação-matéria

Quando a matéria é exposta a radiação eletromagnética, por exemplo, a luz infravermelha, a radiação pode ser absorvida, transmitida, refletida, dispersa ou sofrer fotoluminescência.

Em que fotoluminescência designa vários efeitos, incluindo fosforescência e dispersão de Raman. A figura seguinte ilustra estes cinco comportamentos. (25)

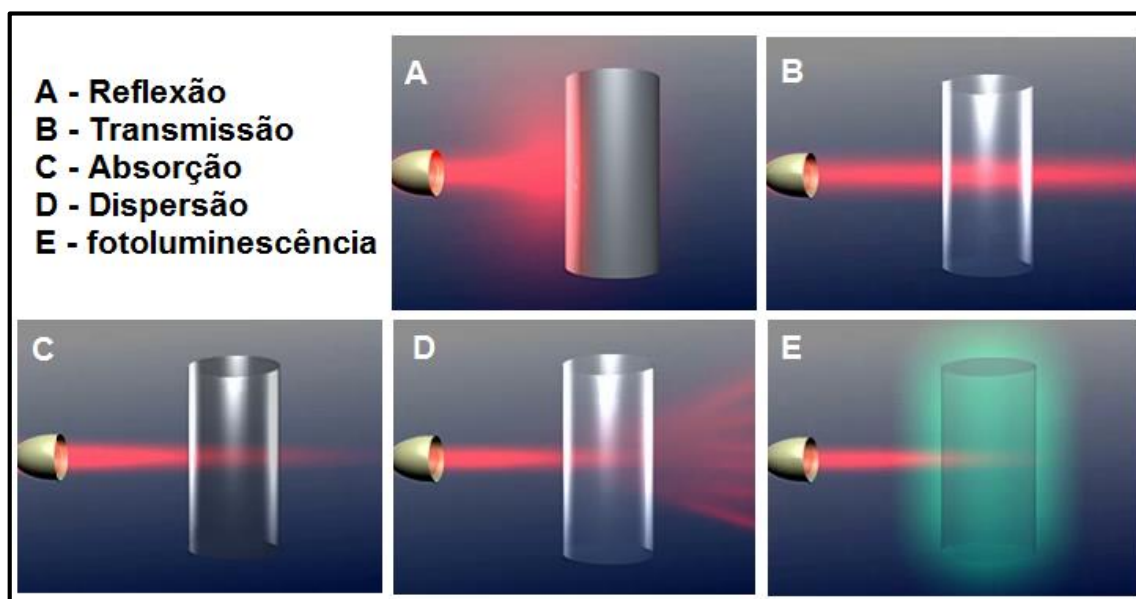


Figura 5.4. Fenômenos de interação radiação-matéria (25).

Espectroscopia vibracional

A espectroscopia de infravermelho é baseada na radiação infravermelha absorvida da pela substância que está a ser analisada. Esta absorção excita as vibrações e rotações moleculares, que têm frequências que estão dentro da gama do espectro eletromagnético.

O modelo do oscilador harmónico, usado na física clássica, descreve a absorção do infravermelho. Se os átomos forem considerados partículas com uma dada massa, então as vibrações numa molécula diatómica (por exemplo HCl) pode ser descrita da seguinte maneira:

A molécula consiste nas massas m_1 e m_2 ligadas por uma mola. No equilíbrio, a distância entre as duas massas é r_0 . Se a molécula for esticada, sofrendo um deslocamento $\Delta r = x_1 + x_2$, então é gerada a força restauradora, F . Se a mola for libertada, o sistema irá vibrar em torno da posição de equilíbrio.

De acordo com a Lei de Hooke, para pequenos deslocamentos, a força restauradora é proporcional ao deslocamento:

$$F = -k \cdot \Delta r$$

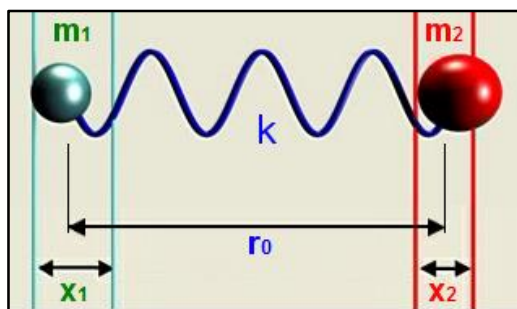


Figura 5.5. Modelo mecânico da vibração de uma molécula diatómica (25).

Como a força atua na direção oposta ao deslocamento, a constante de proporcionalidade (também designada por constante da mola), k , tem sinal negativo. Numa molécula, esta constante é uma medida da força da ligação entre dois átomos.

Supondo que se tem uma molécula diatómica. (25) (26)

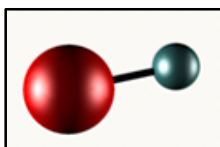


Figura 5.6. Molécula diatómica (25).

Com o modelo do oscilador harmónico é possível calcular a frequência vibracional ν da molécula, da seguinte maneira:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Em que μ é a massa reduzida, calculado da seguinte maneira:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

A partir das equações anteriores é possível tirar as seguintes conclusões:

- Quanto maior a constante da mola, k , maior a força da ligação, maior a frequência vibracional, ν' (em número de ondas).
- Quanto maior a massa atômica, menor será a frequência vibracional, ν' (em número de ondas).

No modelo do oscilador harmónico, a energia potencial é simétrica. De acordo com os princípios da mecânica quântica, as vibrações moleculares só podem ocorrer através de níveis vibracionais discretos e igualmente espaçados, onde a energia de cada nível de vibração é dada por:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \cdot \nu$$

$$v = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Onde h é a constante de Planck e v é o número quântico vibracional. Mesmo no que v seja igual a zero, a molécula vibra:

$$E_v = \frac{1}{2} h \cdot \nu$$

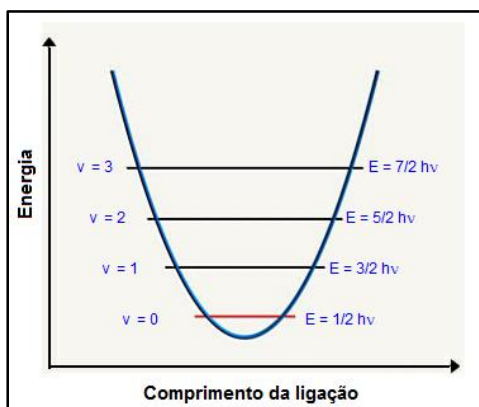


Figura 5.7. Níveis de energia vibracional (25).

Quando ocorre absorção, a molécula adquire uma quantidade definida de energia, ($E = h \cdot \nu$), da radiação e sobe para o nível vibracional seguinte ($\Delta v = +1$).

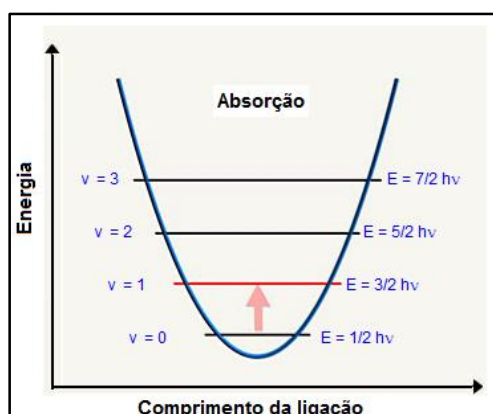


Figura 5.8. Alteração do nível vibracional -Absorção (25).

Se a molécula descer para o nível vibracional anterior ($\Delta v = -1$), uma certa quantidade de energia é emitida sob a forma da radiação. Isto é chamado de emissão.

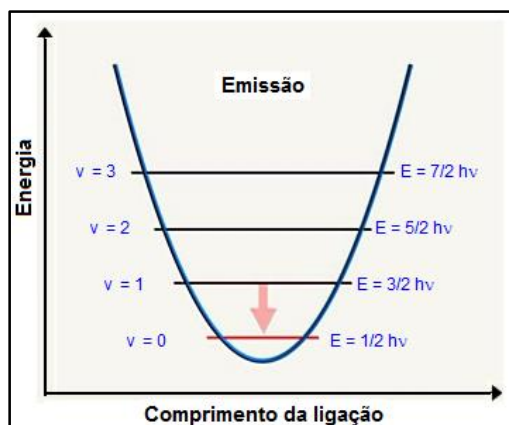


Figura 5.9. Alteração do nível vibracional - Emissão (25).

No oscilador harmônico, as únicas transições permitidas pela mecânica quântica são para o nível seguinte, para cima ou para baixo. ($\Delta v = \pm 1$)

Um modelo mais preciso para uma molécula é o modelo do oscilador anarmônico. A energia potencial é calculada pela equação de Morse e é assimétrica. Os níveis de energia já não são igualmente espaçados e são dados por:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x h\nu$$

Em que x é a constante anarmônica.

Este modelo permite dois efeitos importantes:

- À medida que os dois átomos se aproximam um do outro, a repulsão aumenta muito rápido.
- Se for alcançada a energia vibracional suficiente, a molécula vai dissociar-se (quebrar da ligação). A esta energia designa-se por energia de dissociação.

No oscilador anarmônico, as transições vibracionais já não obedecem à regra de seleção $\Delta v = \pm 1$. Esse tipo de transição de vibração é designada por a vibração fundamental para a transição v ($0 \rightarrow 1$).

As transições vibracionais com $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ também são possíveis e são designadas por sobreposições. (27)

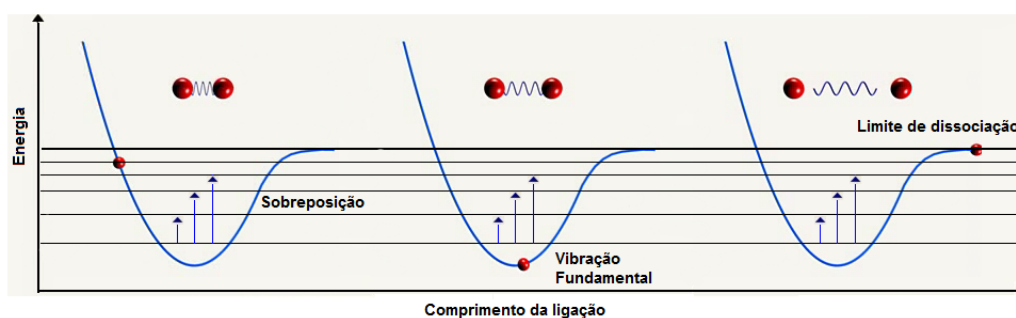


Figura 5.10. Curva de energia potencial do oscilador anarmônico ou Curva de Morse (25).

Atividade e inatividade no IV

A luz infravermelha só pode ser absorvida por uma molécula se o momento dipolar de um grupo específico de átomos mudar durante a vibração, quanto maior a mudança no momento dipolar, maior a banda de absorção correspondente no IV.

Vibrações que não provoquem alteração no momento dipolar, não podem ser excitadas pela luz IV, e são designadas por “*inativas no IV*”. Isto faz com que moléculas diatômicas homonucleares, como o H_2 ou O_2 , não tenham nenhum espectro IV.

No caso de outro tipo de espectroscopia, como a dispersão de Raman, se houver mudança na polarizabilidade durante a vibração, então as bandas são visíveis, ou seja, vibrações que sejam inativas no IV podem ser ativas em Raman. Estas duas espectroscopias são complementares.

Uma molécula pode ter várias maneiras de vibrar dependendo da sua estrutura, cada maneira de vibrar tem uma frequência associada, as diferentes maneiras de vibrar, designam-se por modos normais de vibração, uma molécula linear apresenta $3N-5$ modos normais de vibração, enquanto uma molécula não linear apresenta $3N-6$, onde N é o número de átomos.

As vibrações podem ocorrer de seis modos distintos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, deformação/tesoura, balanço (rocking), sacudida (wagging) ou torção (twisting). (26)

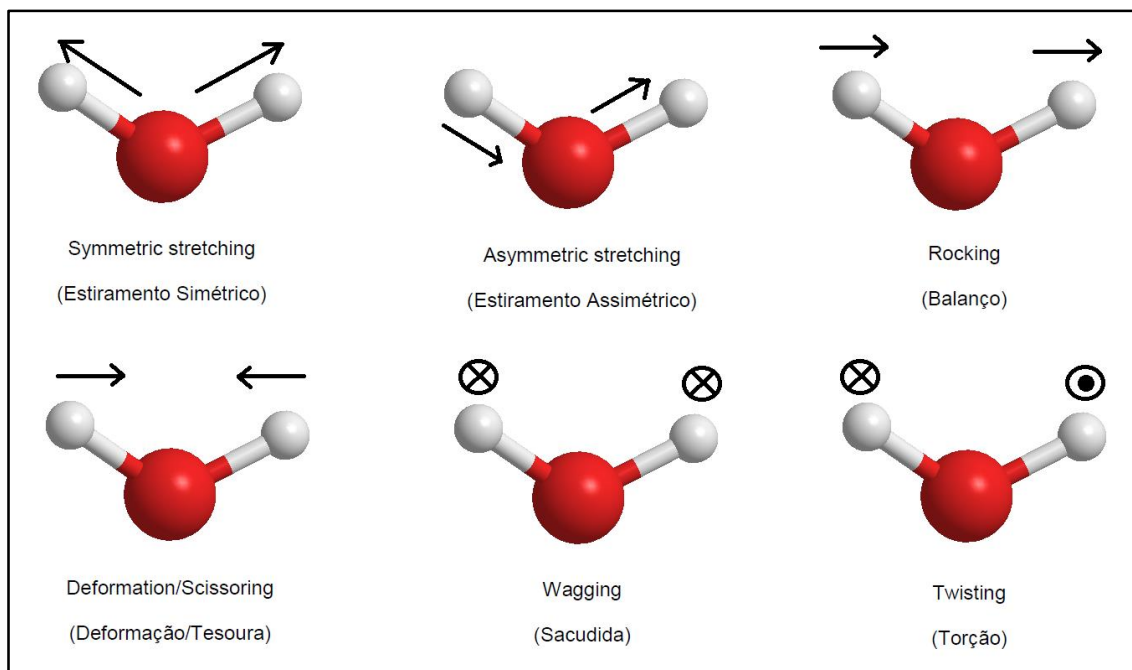


Figura 5.11. Modos de vibração molecular.

Gamas espectrais do Infravermelho

O Infravermelho está dividido em três zonas: Infravermelho Próximo (NIR), Infravermelho Médio (MIR), Infravermelho Longínquo (FIR).

Infravermelho Próximo (NIR): Gama espectral dos 12,500 aos 4000 cm^{-1} . As vibrações excitadas são combinações e sobreposições.

Infravermelho Médio (MIR): Gama espectral dos 4,000 aos 400 cm^{-1} . Nesta gama, são tipicamente excitadas as vibrações fundamentais.

Infravermelho Longínquo (FIR): Gama espectral dos 400 aos 5 cm^{-1} . Esta gama cobre as vibrações importantes das moléculas grandes e também as vibrações fundamentais de moléculas com átomos pesados (Compostos inorgânicos e organometálicos). Bandas rotacionais puras dos gases, também são visíveis no FIR. (25)



Figura 5.12. Gamas do Infravermelho (25).

A tabela seguinte mostra as gamas mais comuns dentro do infravermelho próximo, em moléculas orgânicas.

Tabela 5.1. Principais bandas de frequência (em número de onda) na zona do NIR.

Número de onda (cm^{-1})	Grupo Funcional	Descrição
4082-4545	C-H	Combinação do estiramento C-H
4545-5000	N-H, O-H	Combinação do estiramento N-H + Combinação do estiramento O-H
5556-6060	C-H	1ª Sobreposição do estiramento C-H
6667-7143	N-H, O-H	1ª Sobreposição do estiramento N-H + 1ª Sobreposição do estiramento O-H
7042-7692	C-H	Combinação do estiramento C-H
8163-9091	C-H	2ª Sobreposição do estiramento C-H
9091-10526	N-H, O-H	2ª Sobreposição do estiramento N-H + 2ª Sobreposição do estiramento O-H
10526-11765	C-H	3ª Sobreposição do estiramento C-H
11765-12903	N-H	3ª Sobreposição do estiramento N-H

Sobreposições: Numa tabela MIR, é possível verificar que a vibração fundamental do estiramento N-H é 3335 cm^{-1} , logo a 1ª sobreposição ($\Delta v = 2$) do estiramento será perto dos 6670 cm^{-1} e a 2ª sobreposição ($\Delta v = 3$) a 10005 cm^{-1} , sempre múltiplos da vibração fundamental, como se pode verificar nesta tabela NIR.

Combinações: Quando duas bandas fundamentais absorvem energia em simultâneo a v_1 e a v_2 , a banda resultante vai aparecer no número de onda v_1+v_2 . (27)

Uma tabela mais completa da região NIR encontra-se no anexo B.

5.2. A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A Transformada de Fourier

Após o desenvolvimento dos primeiros espectrofotômetros no início do século vinte, aconteceu um rápido desenvolvimento tecnológico. Os espectrofotômetros da primeira geração eram todos dispersivos. No início, o elemento de dispersão eram prismas, mais tarde mudaram para redes de difração. Em 1960, a espectroscopia de IV ganhou um novo folego, graças ao aparecimento de espectrofotômetros que utilizavam a transformada de Fourier (FT-IR). Esta segunda geração de espectrofotômetros apresentou vantagens significativas comparativamente aos espectrofotômetros de dispersão.

Atualmente, a maioria dos espectrofotômetros usados no infravermelho médio (MIR), utilizam a transformada de Fourier. A empresa *Bruker Optics®*, que produz o espectrofotômetro utilizado neste trabalho, especializou-se no campo da espectroscopia FT-IR desde 1974, e é um dos maiores produtores de espectrofotômetros FT-IR, FT-NIR (utilizado neste trabalho) e FT-Raman. Os espectrofotômetros foram desenvolvidos para a química analítica, ciências da vida, processos, entre outras áreas. (25)

O princípio de funcionamento de um espectrofotômetro FT-IR

A luz Infravermelha emitida de uma fonte é direcionada para um *interferômetro*, onde é modelada. Após o interferômetro, a luz passa pelo compartimento da amostra e concentrada para o detetor. O sinal medido pelo detetor é designado por *interferograma*. (25)

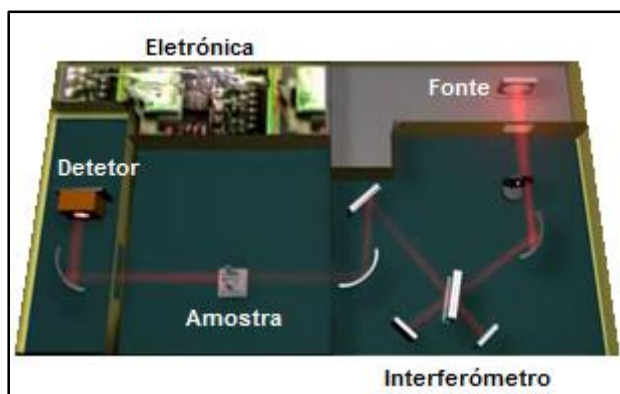


Figura 5.13. Representação 3D de um espectrofotômetro FT-IR (25).

O interferômetro de Michelson

O interferômetro é a parte mais importante de um espectrofotômetro FT-IR. A luz proveniente da fonte de radiação infravermelha colide com o divisor de feixes (*beamsplitter*), que transmite 50% da luz incidente e reflete a restante.

A luz refletida percorre a distância L e atinge um espelho que é fixo (M_1), que a reflete de volta para o divisor de feixes, percorrendo então a distância $2L$. A parte da luz transmitida vai em direção a um espelho móvel (M_2).

Enquanto o espelho móvel, desloca-se uma distância Δx , para trás e para frente em torno de L , o caminho total que a luz percorreu será $2(L + \Delta x)$. A luz que volta dos dois espelhos é recombinada no divisor de feixes, com os dois feixes a terem uma diferença de $2\Delta x$ no caminho ótico. (25)

Os feixes são espacialmente coerentes e interferem um com o outro quando são recombinados.

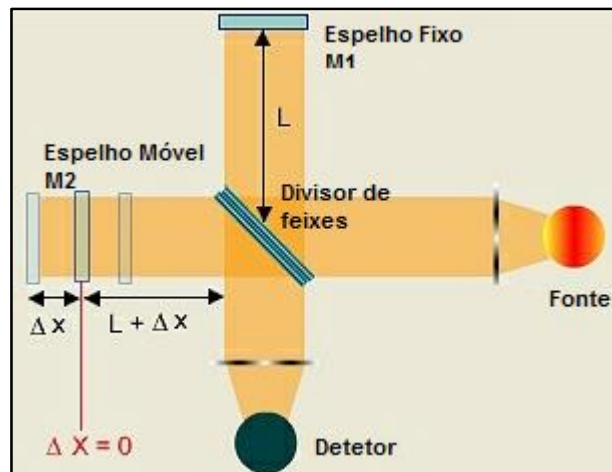


Figura 5.14. Interferômetro de Michelson (25).

A construção do interferograma

Um interferograma gerado por um detetor, a partir de uma fonte monocromática apresenta a seguinte forma:

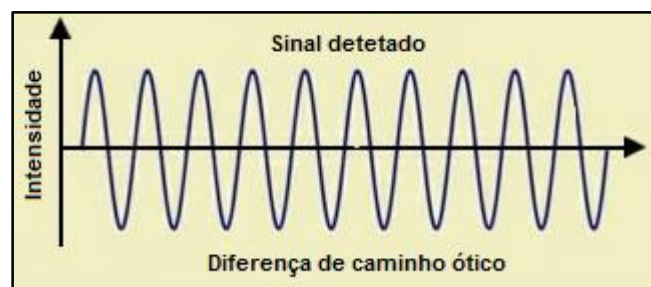


Figura 5.15. Sinal detetado a partir de uma fonte monocromática (25).

O interferômetro divide e recombina os dois feixes de luz com uma diferença de fases relativa que depende da posição do espelho móvel, ou da diferença de caminho ótico. Os dois feixes efetuam uma interferência construtiva, detetando-se um máximo no sinal se a diferença de caminho ótico for um múltiplo inteiro do comprimento de onda, ou seja, pela Lei de Braag:

$$2 \cdot \Delta x = n \cdot \lambda$$

$$(n = 0, 1, 2, \dots)$$

Deteta-se um sinal mínimo e uma interferência destrutiva se $2\Delta x$ é um múltiplo ímpar de $\lambda/2$.

A relação entre $I(\Delta x)$ e Δx é dada pela função cosseno:

$$I(\Delta x) = S(v') \cdot \cos(2\pi \cdot v' \cdot \Delta x)$$

Onde $S(v')$ é a intensidade de uma linha espectral monocromática no número de onda v' , como mostra figura seguinte:



Figura 5.16. Espectro de uma fonte monocromática (25).

Um gráfico, com a intensidade em função da frequência é chamado de espectro e pode ser obtido por transformada de Fourier do sinal que é uma função da diferença de caminho ótico.

O perfil da interferência cossenoidal de uma fonte monocromática é muito útil, pois permite seguir com precisão o movimento do espelho móvel.

Atualmente, todos os FT-IR usam o perfil de interferência de uma luz monocromática emitida por um laser HeNe para monitorizar a posição do espelho.

Os espectrofotômetros estão equipados com uma fonte de luz policromática (com mais que um comprimento de onda), a interferência mencionada anteriormente ocorre para cada comprimento de onda. Os perfis de interferência produzidos por cada comprimento de onda são somados e obtém-se um interferograma que contém, portanto, toda informação.

Na posição zero, onde a diferença de caminho ótico é nula ($\Delta x = 0$) todos os comprimentos de onda têm uma diferença de fase igual a zero, e sofrem uma interferência construtiva. A intensidade nesse ponto atinge um valor máximo. À medida que a diferença de caminho ótico aumenta, cada comprimento de onda sofre uma interferência construtiva e destrutiva, nas diferentes posições do espelho.

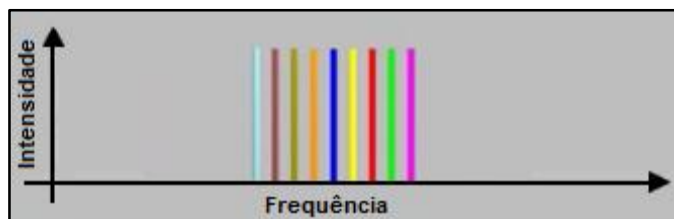


Figura 5.17. Espectro com 9 frequências diferentes (25).

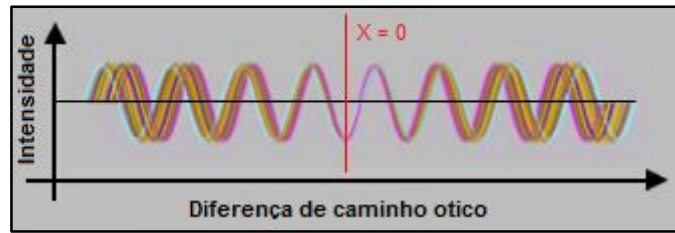


Figura 5.18. Perfis de interferência dos 9 comprimentos de onda (25).

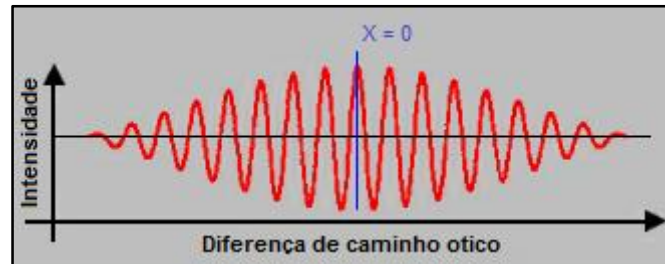


Figura 5.19. Resultado no Interferograma (25).

Os espectrofotômetros estão equipados com fonte de banda larga de luz, que contém um número infinito e contínuo de comprimentos de onda, como mostra a figura seguinte.

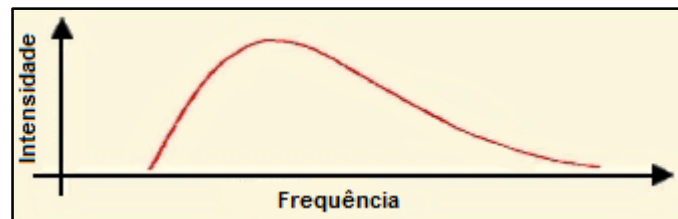


Figura 5.20. Distribuição de frequências de uma fonte corpo negro (25).

O interferograma é o integral, ou a soma contínua, de todos os perfis de interferência produzidos pelos diferentes comprimentos de onda.

Isto resulta numa curva de intensidade em função da diferença de caminho ótico.



Figura 5.21. Interferograma resultante de uma fonte com banda larga (25).

No ponto onde a diferença de caminho ótico é igual a zero, todos os comprimentos de onda sofrem uma interferência construtiva e da sua soma obtém-se um sinal máximo. À medida que

que a diferença de caminho ótico aumenta, diferentes comprimentos de onda sofrem interferência construtiva e destrutiva em pontos diferentes e a intensidade varia com a diferença de caminho ótico.

No entanto, com uma fonte de banda larga, todos os perfis de interferência nunca estarão na mesma fase ao mesmo tempo, exceto quando no ponto onde a diferença de caminho é ótico é nula, e este é único onde o sinal será máximo (também designado por “centerburst”) (25) (27) (29)

As vantagens da espectroscopia FT-IR

A vantagem de CONNES

Possui um laser interno de referência, o HeNe, em cada deslocamento esse laser serve de referência interna. A frequência desse laser é conhecida com exatidão. O intervalo mínimo de deslocamento para ocorrer interferência, δx , é determinado com precisão pelo comprimento de onda desse laser. Como o espaçamento entre pontos no espectro resultante, $\delta \nu'$, é inversamente proporcional a δx , os espectrofotômetros FT-IR possuem uma escala de número de onda muito precisa (na ordem dos 0.01 cm^{-1}).

A vantagem de JACQUINOT

Os espectrofotômetros FT-IR, usam aberturas circulares localizadas na entrada do interferômetro, para limitar o feixe até um máximo aceitável para a resolução escolhida, o que permite a passagem de mais radiação.

A vantagem de FELLGETT

Nos espectrofotômetros com redes de difração, o espectro $S(\nu')$ é medido diretamente, gravando a intensidade a gamas de comprimento de onda sucessivas. Nos espectrofotômetros FT-IR, todos os comprimentos de onda da fonte IV atingem em simultâneo o detetor.

A combinação das duas últimas vantagens faz com que os espectrofotômetros FT-IR tenham uma razão sinal-ruído dez vezes superior à dos espectrofotômetros de dispersão. (25) (29)

A Transformada de Fourier

A aquisição de informação resulta num interferograma digitalizado, $I(x)$, que é convertido num espectro por meio de uma operação matemática, designada por Transformada de Fourier (FT).

A equação geral para a Transformada de Fourier é aplicável a um sinal contínuo. Se o sinal (interferograma) é digitalizado e consiste em N pontos discretos, equidistantes, então tem de ser usada a versão descontínua da FT (DFT):

$$S(k \cdot \Delta v') = \sum I(n \cdot \Delta x) e^{\frac{i2\pi nk}{N}}$$

As variáveis contínuas x e v' foram substituídas por $n \cdot \Delta x$ e $k \cdot \Delta v'$, representando os n pontos discretos do interferograma e os k pontos discretos do espectro.

O facto de se ter uma função contínua e dentro de um domínio limitado, leva ao aparecimento de efeitos importantes, como o efeito *picket-fence* ou *leakage*. (25)

Adicionar Zeros

O efeito *picket-fence* ocorre se o interferograma contém componentes com frequências que não coincidem exatamente com a posição dos pontos, $k \cdot v'$, no espectro. Isto faz com que algumas frequências fiquem “escondidas” entre os pontos $k \cdot v'$, isto provoca uma redução no sinal.

Este efeito pode ser reduzido adicionando zeros no final do interferograma, antes de ser realizada a Transformada de Fourier. Isto provoca uma interpolação no espectro, aumentando o número de pontos, reduzindo assim o erro causado pelo efeito *picket-fence*. Deve-se usar no mínimo um fator 2 quando se adiciona zeros ao interferograma. (25)

Resolução Espectral

Se um espectro consiste num par linhas espectrais estreitas com uma distância d entre elas, então o interferograma apresentará um perfil que se repete com período $1/d$ (ou seja, sempre que a diferença de caminho ótico é múltiplo de $1/d$). Quanto menor o espaço entre as linhas espectrais, maior será o período. Para uma diferença de caminho ótico L , a “resolução nominal” será $1/L$. A resolução efetivamente medida também é afetada por aspetos óticos (como o tamanho da abertura referida na vantagem de JACQUINOT) e da apodização. (25)

Apodização

Numa medição real, o interferograma só pode ser medido para uma distância finita do espelho móvel. O interferograma resultante pode ser visto como um interferograma com comprimento infinito multiplicado por uma função designada “*boxcar*”, que é igual a um numa gama de medição e igual a zero fora dessa gama. Esta truncacão do interferograma faz com que a linha tenha uma forma do tipo $\text{sen}(v')/v'$.



Figura 5.22. Resultado de uma truncacão Boxcar (25).

As oscilações em volta do pico são designadas por “*leakage*”.

A solução para o “*leakage*” é truncar o interferograma com mais suavidade. Para isso basta multiplicar o interferograma por uma função que seja 1 no pico máximo e perto de zero no fim do interferograma. A isto chama-se apodização, a função mais simples para esta tarefa é uma rampa ou também chamada apodização triangular.

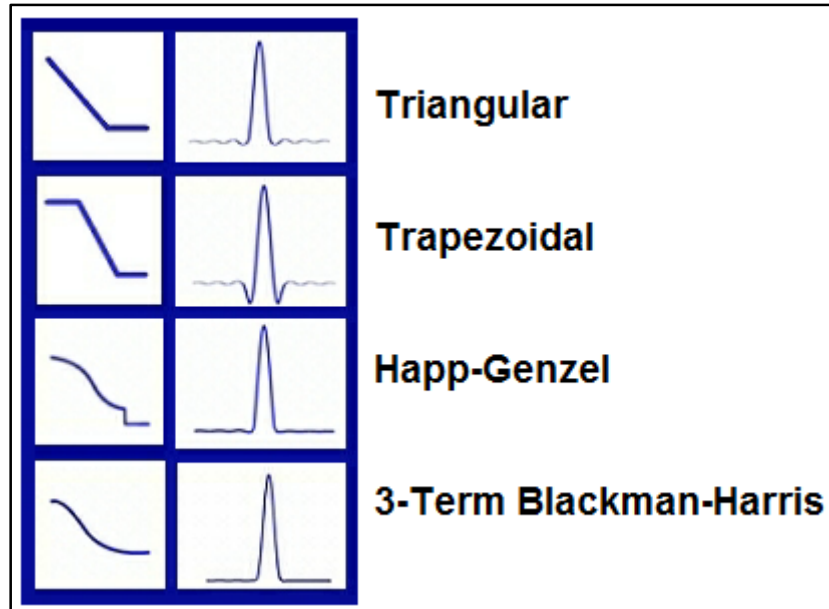


Figura 5.23. Resultada de vários tipos de apodização (25).

A escolha do tipo de apodização depende dos objetivos na medição. Se o objetivo for uma resolução máxima de $0.61/L$, usa-se a função “*boxcar*” (ou seja, sem apodização). Se podemos perder 50% da resolução (em relação à “*boxcar*”), então é recomendado usar a apodização “3-Term BLACKMAN-HARRIS”. (30) (25)

Correção de fase

Até agora, foi considerado o caso ideal, em que o ponto onde a diferença de caminho ótico é nula é o mesmo para todos os comprimentos de onda.

Na prática, devido a efeitos óticos e eletrônicos, não é este o caso, e a os perfis de interferência sinusoidal estão ligeiramente afastados uns dos outros.

Estes afastamentos de fase provocam assimetria no interferograma. Esta assimetria é corrigida durante a Transformada de Fourier, usando um dos vários algoritmos de “correção de fase” existentes. O algoritmo normalmente usado, foi desenvolvido por Larry Mertz, e é designado por “correção de fase de Mertz”. (25)

O Espectro de Transmissão

Para calcular o espectro de transmissão é necessário efetuar os seguintes passos (25) (29):

- Medir um interferograma sem nenhuma amostra no caminho ótico e aplicar a Transformada de Fourier. Obtém-se o **espectro de referência** $R(\nu)$.
- Medir um interferograma com a amostra no caminho ótico e aplicar a Transformada de Fourier. Obtém-se o **espectro da amostra** $S(\nu)$. Este espectro é parecido com o de referência, mas mostra menos intensidade nos comprimentos de onda onde a amostra absorveu a radiação.

O **espectro de transmissão final** $T(\nu)$ é obtido efetuando a **divisão do espectro da amostra pelo espectro de referência**.

$$T(\nu) = \frac{S(\nu)}{R(\nu)}$$

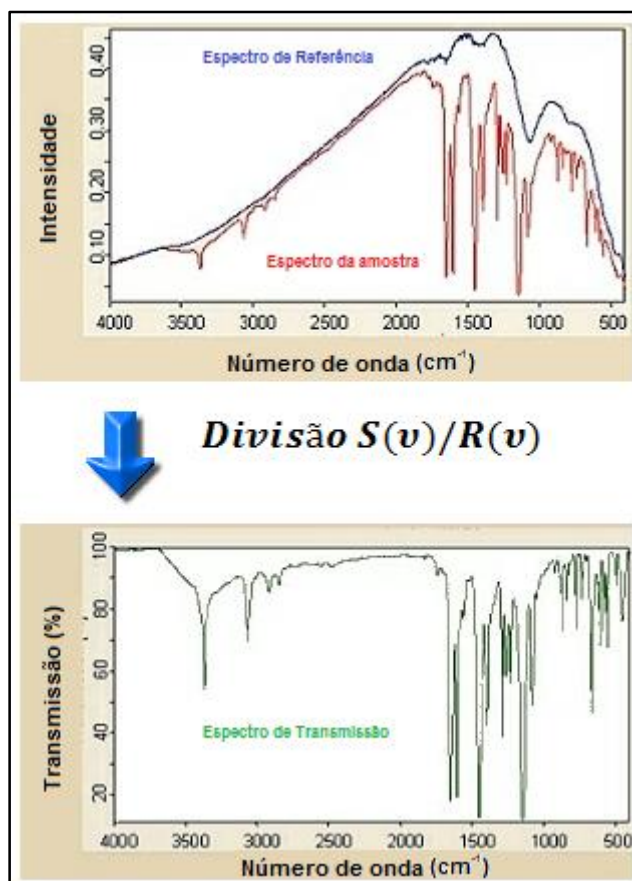


Figura 5.24. Divisão do espectro da amostra pelo espectro de referência (25).

5.3. Medição em Espectroscopia de Infravermelho

Existem vários métodos na espectroscopia de infravermelho para efetuar as leituras (25):

- Transmitância.
- Refletância Total Atenuada (ATR).
- Refletância Especular
- Refletância Difusa.
- Espectroscopia de Infravermelho Fotoacústica.

O espectrofotômetro presente no laboratório, FT-NIR modelo MPA (*Multi Purpose Analyzer*) da *Bruker Optik GmbH Germany* pode realizar as leituras em transmitância e reflectância difusa, pode ainda possuir duas sondas que façam leituras, uma em transmitância, outra em reflectância no local da própria produção do produto a analisar (*on-line*). (31)

Neste trabalho irá utilizar-se a unidade de transmitância.

Transmitância

Na técnica clássica de medição da radiação infravermelha, a amostra é colocada no caminho ótico do espectrómetro de infravermelho. A luz infravermelha passa pela amostra e é analisada em relação à radiação incidente. Na espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), é possível analisar amostras fora do espectrofotômetro com sondas de fibra ótica.

Com esta técnica, podem ser analisados gases, líquidos e sólidos. A preparação da amostra depende das propriedades da mesma e pode exigida em casos especiais. Neste trabalho, por exemplo, se as amostras de óleo (normalmente óleo bruto) contiverem demasiadas partículas solidas, é necessário filtrá-las antes de efetuar a leitura no espectrofotômetro. (25) (29)

Se as amostras forem analisadas para análise quantitativa, por exemplo, espectros na gama do infravermelho médio (MIR), são calculados em “Absorvância”, de acordo com a Lei de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

Onde,

ε : Coeficiente de absorção (também designado por coeficiente de extinção molar).

d: Comprimento do caminho ótico.

c: Concentração.

I_0 : Intensidade da radiação incidente.

I: Intensidade transmitida.

A Absorvância e a Transmitância estão relacionadas da seguinte maneira:

$$A = -\log_{10} \left(\frac{T}{100} \right)$$

A transmitância é utilizada na análise de materiais translúcidos, uma vez que o fenômeno de reflexão tem de ser desprezável, ou seja, serve para líquidos como os óleos vegetais e os azeites.

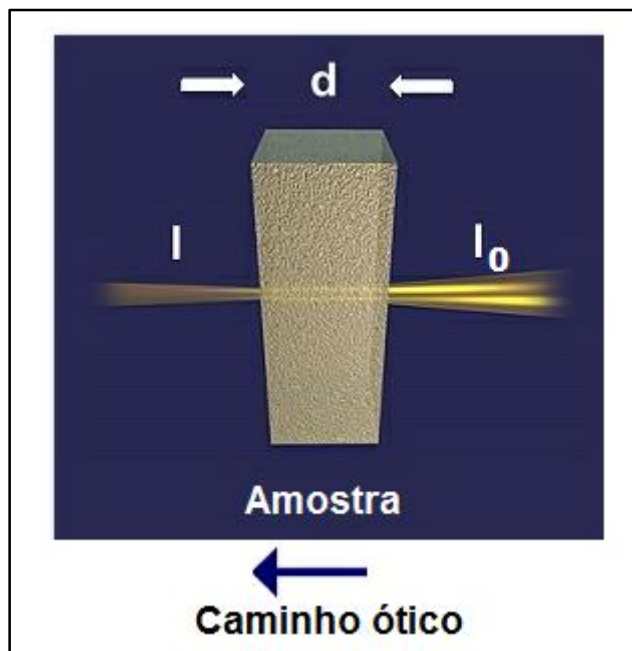


Figura 5.25. Espectroscopia por Transmitância (25).

Refletância Total Atenuada (ATR)

A radiação, sob certas condições, é refletida no interior de um material com elevado índice de refração (cristal de ATR) em contacto íntimo com a amostra.

A radiação penetra na amostra sob a forma de “onda evanescente”, cuja intensidade decai exponencialmente com a distância à superfície do cristal (alguns micrómetros). (29)

A ATR requer apenas contacto íntimo entre amostra e cristal, sem mais preparação. (32)

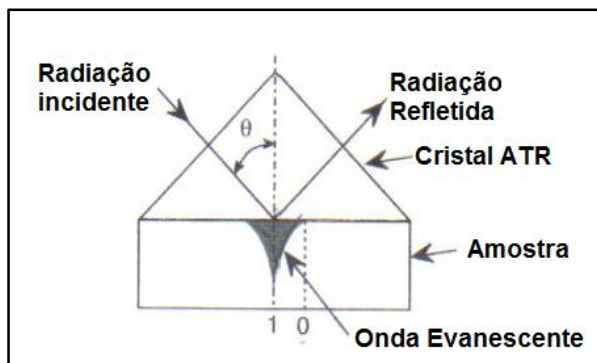


Figura 5.26. Esquema da Refletância Total Atenuada (32).

É possível utilizar os acessórios ATR para analisar amostras em vários estados físicos e formas. Podem-se analisar sólidos, líquidos e pós. Desde que exista um bom contacto com a superfície do cristal, esta técnica pode ser utilizada para analisar qualquer amostra.

Refletância Especular

A amostra tem de ser refletiva ou estar ligada a um suporte refletor.

A refletância especular ocorre quando a radiação incidente é refletida com um ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência. A quantidade de luz refletida depende do ângulo de incidência, do índice de refração, da rugosidade e das propriedades de absorção da amostra.

A refletância espectral é definida pelos índices de refração da amostra e do ar.

O espectro de refletância é transformado num espectro de transmissão com a transformação de Kramers-Kronig. (29)

Esta técnica é usada com polímeros, semicondutores e cristais. (25)

Refletância Difusa

A refletância difusa com transformada de Fourier também é conhecida como DRIFTS (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectrometry*).

A energia que atinge uma ou mais partículas é refletida em todas as direções, esta componente é chamada de refletância difusa. Nesta técnica, normalmente, uma amostra em pó é misturada com KBr em pó. A célula DRIFT reflete a radiação para o pó e recolhe a energia refletida de volta. A DRIFT é particularmente útil para amostras como pós ou fibras.

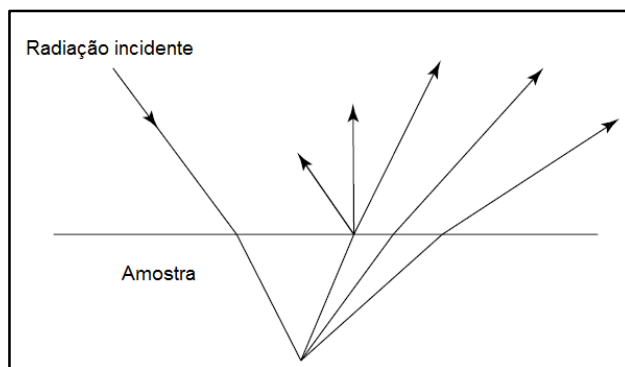


Figura 5.27. Ilustração da Refletância difusa (27).

Kubelka e Munk desenvolveram uma teoria que descreve o processo de refletância difusa para amostras em pó, que relaciona a concentração da amostra com a intensidade da radiação dispersa. A equação de Kubelka-Munk é a seguinte:

$$\frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{c}{k}$$

Onde R é a reflectância absoluta da camada, c é a concentração e k é o coeficiente de absorção molar. (29) (25)

Espectroscopia de Infravermelho Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica é uma técnica não invasiva de reflectância, capaz de penetrar várias monocamadas moleculares, numa profundidade na ordem dos micrómetros. Amostras em estado gasoso, líquido ou sólido, podem ser medidos com esta técnica e é particularmente útil para amostras altamente absorventes.

O efeito fotoacústico ocorre quando uma luz de intensidade modulada é absorvida pela superfície de uma amostra dentro de uma câmara acusticamente isolada e cheia com um gás inerte. Um espectro é obtido através da medição do calor gerado a partir da amostra devido a um processo de reabsorção. A amostra absorve fótons de radiação modulada, que têm energias correspondentes aos estados de vibração de moléculas.

A energia absorvida é libertada na forma de calor gerado pela amostra, a qual provoca variações de temperatura e, consequentemente, ondas periódicas acústicas.

O microfone deteta as variações de pressão resultantes, que são então convertidas em sinais elétricos. Aplicando a Transformada de Fourier ao sinal resultante, obtém-se um espectro infravermelho típico. (29)

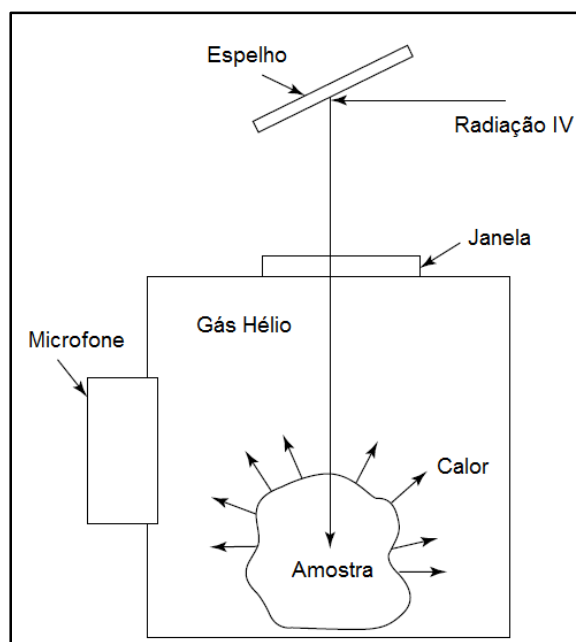


Figura 5.28. Esquema de uma célula típica de espectroscopia fotoacústica (27).

6. A Quimiometria

A Quimiometria é uma subdisciplina da química que nasceu há 40 anos atrás.

O desenvolvimento desta área está fortemente relacionado com a evolução dos computadores, o aparecimento de microprocessadores e microcomputadores, levou a que fosse possível ter num laboratório um dispositivo que consegue efetuar milhares de cálculos por segundo, o que acelerou investigação e desenvolvimento em muitas áreas da ciência e da tecnologia.

Em 1970, já existia pessoas a trabalhar em métodos estatísticos e matemáticos, que hoje estão ligados à quimiometria, esses trabalhos eram conduzidos em computadores “*mainframe*”, computadores que possuíam enormes dimensões, muito lentos e limitados, quando comparados com tecnologia atual e que só algumas pessoas tinham acesso.

Em 1972, o sueco Svante Wold e o americano Bruce R. Kowalski, introduziram o termo “*quimiometria*” no mundo da ciência e em 1974, foi fundada a Sociedade Internacional de Quimiometria (ICS) que deu origem à primeira descrição desta disciplina. Nos anos seguintes, foram organizadas várias conferências e alguns jornais científicos incluíram uma secção para artigos desta área. Atualmente, já existem jornais científicos dedicados à quimiometria, como o *Journal of Chemometrics* (Wiley) e o *Chemometrics and Intelligent Laboratory System* (Elsevier). A definição atual de quimiometria é:

“A disciplina da química que usa métodos matemáticos e estatísticos, para desenvolver ou selecionar os procedimentos e experiências ótimos para realizar medições, e fornecer o máximo de informação química por análise de dados químicos”. (33)

Esta área tem origem na química. As aplicações típicas de métodos quimiométricos são o desenvolvimento relações quantitativas estrutura-atividade ou a avaliar dados químico-analíticos. A grande quantidade de dados gerados pela instrumentação analítica moderna é um motivo pelo qual, em particular, os químicos analíticos desenvolvem aplicações de métodos quimiométricos. Em análise, os métodos quimiométricos são uma disciplina que usa métodos matemáticos e estatísticos para obter informação relevante nos sistemas materiais.

Em 1980, com a disponibilidade dos computadores pessoais, começou uma nova era na aquisição, processamento e interpretação de dados químicos. Atualmente, todos os cientistas usam *software*, que de uma forma ou outra, está ligado a métodos matemáticos, consequentemente, é necessário uma melhor compreensão desses métodos.

O conhecimento dos químicos em matemática e estatística, normalmente, é insuficiente. Um dos objetivos da quimiometria foi fazer com que métodos matemáticos complicados fossem praticáveis. Atualmente, o *software* de estatística e de métodos numéricos simplifica essa tarefa. (34) (33) (35)

A quimiometria existe sobre diversas formas, várias áreas aplicam métodos matemáticos e estatísticos na química: Desenho de experiências, estatística e cartas de controlo, métodos de sequenciação, reconhecimento de padrões, calibração, cromatografia acoplada, monitorização de reações e análise e optimização de processo. (35)

As aplicações da quimiometria são muito diversas, entre elas a químio-informática, bioinformática, análise de imagens, sensores e micro estruturas. Sendo uma das principais áreas a aplicação em NIR e a HPLC. (35)

O objetivo deste trabalho é a partir dos espectros FT-NIR dos óleos vegetais e azeites, conseguir prever as concentrações dos componentes importantes para a qualidade deste produto.

Os espectros FT-NIR, são muito complexos, têm muitas combinações e sobreposições como vimos no capítulo anterior, e gera portanto muitos sinais. É necessário recorrer a algoritmos e métodos quimiométricos para tratar os espectros traçados, para desenvolver modelos quantitativos que consigam prever as concentrações dos componentes e ainda para identificar amostras atípicas.

Para os espectros FT-NIR é necessário recorrer a análise multivariada visto que temos milhares de variáveis (vários comprimentos de onda).

7. A Análise Multivariável

Os métodos modernos de análise automática oferecem oportunidade para colecionar grandes quantidades de dados muito facilmente. Por exemplo, na indústria alimentar, mais precisamente, nos óleos alimentares e azeites, como é o caso deste trabalho, é rotina determinar muitos componentes para cada amostra de óleo ou azeite, como vimos no capítulo 3. Os métodos cromatográficos e espectroscópicos podem fornecer dados sobre diversos componentes de uma substância.

A utilização da espectroscopia encorajou ainda mais a medição multivariável, e estendeu as suas aplicações para áreas como a análise do processo.

Situações como essas, em que diversas variáveis são medidas para cada amostra, produzem dados multivariados. (36)

O *software* utilizado neste trabalho, o *OPUS/QUANT* é projetado para a análise quantitativa de espectros que consistem de bandas que mostram uma sobreposição considerável. Normalmente, estes espectros são obtidos a partir de amostras que contêm um ou vários componentes. O *software*, permite determinar a concentração de mais do que um componente simultaneamente em cada amostra. Para essa tarefa, o *QUANT*, utiliza o método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).

A finalidade de técnicas de calibração é correlacionar quantidades medidas como a absorção de radiação infravermelha, com as propriedades do sistema, por exemplo, a concentração de um componente em um sistema de múltiplos componentes. (37)

A análise de calibração univariável é um método bem conhecida no trabalho de laboratório analítico. Para calibrar o sistema, é necessário recolher medições de um grupo de amostras, designado conjunto de calibração. A concentração da substância em estudo contida nas amostras de calibração tem ser conhecida, por exemplo, tem que ser determinada por uma técnica analítica diferente. Em seguida, a altura de um pico característico para a substância é determinado a partir dos espectros e representados graficamente em relação às concentrações conhecidas. O gráfico resultante vai ser utilizado para avaliar a concentração de uma amostra desconhecida, medindo a altura do pico e lendo a concentração correspondente a partir do gráfico. Para analisar amostras multicomponentes, deve ser usado um sinal característico para cada componente. Estes sinais devem ser bem separados. (37)

A calibração univariável tem as seguintes desvantagens:

- *Outliers* ou perturbações causadas por componentes desconhecidos não são reconhecidas por causa da concentração do componente é determinada apenas num ponto espectral.
- Flutuações estatísticas causadas por ruído refletem-se diretamente nos valores de concentração. Consequentemente, as medições têm de ser repetidas várias vezes.
- Os picos utilizados para a análise de sistemas com vários componentes têm de ser bem separados, o que é um inconveniente em espectroscopia de NIR.
- A análise de sistemas com vários componentes assume a validade da Lei de Lambert-Beer, ou seja, uma correlação linear entre a concentração e a resposta espectral. Não tem em conta as variações de temperatura ou as interações intermoleculares.

A calibração multivariável faz uso não apenas de um único ponto espectral, mas tem em conta uma gama espectral ampla. Portanto, a análise da sobreposição de bandas espectrais ou de picos grandes torna-se viável. As informações contidas nos espectros das amostras de calibração serão comparadas com a informação dos valores de concentração, usando uma regressão PLS. O método assume que variações sistemáticas observadas nos espectros são uma consequência da alteração da concentração dos componentes. No entanto, a correlação entre a concentração de componentes e as mudanças nos espectros não tem que ser linear.

A calibração multivariável exige um grande número de amostras de calibração e gera uma enorme quantidade de dados (vários espectros, cada um com centenas ou milhares pontos de relevantes).

Para lidar convenientemente com os dados, os dados espectrais e os dados de concentração são escritos sob a forma de matrizes, em que cada linha na matriz de dados espectrais representa o espectro de uma amostra. A matriz das concentrações contém os valores de concentração correspondentes às amostras. As matrizes vão ser divididas nos seus vetores próprios, que são chamados de componentes ou fatores principais. A vantagem desta abordagem é que nem todos os componentes principais são necessários para descrever as características espectrais relevantes; por exemplo alguns destes vetores simplesmente representam o ruído espectral da medição.

Apenas os componentes principais relevantes são utilizados, em vez dos dados espectrais originais, levando assim a uma redução considerável da quantidade de dados. Um algoritmo de regressão PLS será utilizado para encontrar a melhor função que correlaciona a matriz dos espectros com a matriz das concentrações.

A determinação do número de componentes principais é um ponto decisivo para a qualidade do modelo de calibração. Ao usar um número insuficiente de componentes principais obtém-se uma reprodução pobre da informação espectral e, portanto, o modelo não será capaz de reconhecer as mudanças nos espectros. A isto chama-se "underfitting". Por outro lado, se forem incluídos muitos componentes principais, só acrescenta ruído espectral para a regressão e não aumenta a quantidade informações relevantes, a isto chama-se "overfitting". (37)

Podem ser analisados sistemas multicompetentes, quer para cada componente em separado (algoritmo PLS1) ou de todos os componentes em simultâneo (algoritmo PLS2). No entanto, a análise PLS1 produz, geralmente, melhores resultados, e, por isso, é usado principalmente para calibração multivariável. O *software* OPUS/QUANT, utilizado neste trabalho, usa exclusivamente o algoritmo PLS1.

Para realizar análise multivariável, quer seja para objetivos quantitativos ou qualitativos, existem vários algoritmos (36).

Qualitativos:

- A Análise dos Componentes Principais (PCA).
- A Análise de *Clusters*.
- A Análise Discriminante.
- O Método de K-vizinhos mais próximos.
- A Modelação de classes *Disjoint*.

Quantitativos:

- A Regressão Linear Múltipla (MLR).
- A Regressão dos Componentes Principais (PCR).
- A Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

7.1. Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

Em geral, o objetivo de um método de análise quantitativa é para determinar a propriedade Y de um sistema a partir de uma observação experimental X , onde X e Y estão correlacionados pela função de calibração b .

$$\vec{Y} = X \cdot \vec{b}$$

$$\begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \dots \\ Y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Espectro\ 1 \\ Espectro\ 2 \\ \dots \\ Espectro\ n \end{bmatrix} \cdot \vec{b}$$

O vetor de Y é constituído por os valores dos componentes (de um único componente neste caso), determinados pelos métodos de referência. As linhas da matriz X são formadas a partir dos espectros de calibração. O objetivo é determinar o vetor b . Quando o vetor b for conhecido, é possível prever os valores desconhecidos de Y_n .

A solução do sistema de equações acima é dada pela seguinte expressão:

$$b = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot Y$$

Na regressão PLS, as matrizes X são reduzidas a apenas alguns fatores. A dificuldade é a inversão da matriz $X^T X$. O método PLS envolve o cálculo de uma inversa restrita, em vez da matriz completa. O método PLS requer que a matriz X seja bi-diagonalizada:

$$X = UBV^T$$

As matrizes U e V são ortonormais, e B é da forma bi-diagonal. Esta expressão também pode ser escrita da seguinte forma:

$$X = TV^T$$

Os elementos da matriz T são conhecidos como os “scores” e os vetores PLS são chamados de “loadings”.

É escolhido um vetor inicial v_1 para a análise PLS:

$$v_1 = \frac{X^T Y}{\|X^T Y\|}$$

O primeiro vetor PLS mostra as correlações entre os valores do componente e as intensidades dos espectros de calibração. A análise PLS pode ser terminada se os valores do componente Y são reproduzidos de forma consistente com a ajuda do vetor b (regressão).

O número de vetores PLS utilizados é definido no *software OPUS/QUANT* pelo tamanho do “Rank”. O “Rank” ótimo pode ser calculado apenas se o número de espectros de calibração é suficientemente grande (por exemplo, um componente e 20 espectros de calibração). A regressão PLS tem a vantagem de que os fatores PLS são dispostos na sequência correta, de acordo com o seu peso na previsão dos valores dos componentes. O primeiro fator explica as mudanças mais drásticas do espectro.

O residual (Res) é a diferença entre o valor verdadeiro e o valor previsto. Assim a soma dos quadrados dos erros (SSE) é a soma quadrática destes valores.

$$SSE = \sum [Res_i]^2$$

O erro $RMSEE$ (*Root Mean Square Error of Estimation*) é calculado a partir dessa soma, com M sendo o número de amostras e R o “Rank”:

$$RMSEE = \sqrt{\frac{1}{M - R - 1} SSE}$$

O coeficiente de determinação (R^2) indica a percentagem da variância presente nos valores verdadeiros, que é reproduzida na regressão. Este valor atinge 100% quando os valores de concentração previstos igualam os valores verdadeiros:

$$R^2 = \left(1 - \frac{SSE}{\sum (y_i - y_m)^2}\right) \times 100$$

O valor de R^2 pode ser negativo. Isto acontece em alguns casos, para “Ranks” baixos, quando os resíduos são maiores do que a variância nos valores verdadeiros (y): A soma dos resíduos (SSE) diminui com o aumento do “Rank”, assim, R^2 tem um valor limite de 100%. (37)

Todos os analistas conhecem situação em que uma (ou possivelmente mais do que uma) medição, num conjunto de resultados, parece diferir inesperadamente dos outros. Em alguns casos, o resultado suspeito pode ser atribuído a um erro humano. (36)

No entanto, mesmo quando tais valores, claramente errados, são removidos, pode ainda aparecer valores suspeitos. Devem ser mantidos esses valores, ou deve-se encontrar métodos para decidir, se eles devem ou não ser rejeitados como “outliers”. (36)

A distância limite de Mahalanobis é utilizada para a identificação de outliers. O software OPUS calcula este valor limite da seguinte forma:

O limite de distância de Mahalanobis é determinado com base na distribuição de todos os espectros de calibração. Para isto, o valor médio e o desvio-padrão são calculados. Assumindo que existe uma distribuição normal, é definido um limite unilateral que abrange uma probabilidade de 99,999%. A distância limite de Mahalanobis calculada desta forma, garante que a distância Mahalanobis de todos ou, pelo menos, de quase todos os espectros testados estão abaixo do valor limite. (37)

O espectro de calibração medido, depois do pré-tratamento, é representado por x_i e o espectro reconstruído a partir dos vetores PLS v_r por s_i , $t_{i,r}$ são os coeficientes dos “scores”:

$$s_i = \sum t_{i,r} v_r$$

O resíduo espectral (“SpecRes”) é calculado pela soma das diferenças de todos os pontos de frequência selecionados do espectro:

$$SpecRes = \sqrt{\sum (x_i - s_i)^2}$$

Quanto melhor é a reprodução do espectro, menor é o resíduo espectral. Para reconhecer outliers, o quadrado do resíduo espectral é comparado com a média dos outros todos, calculando o valor F com a seguinte fórmula:

$$F_i = \frac{(M - 1)(SpecRes_i)^2}{\sum_{j \neq i} (SpecRes_j)^2}$$

Espectros fracamente representados pelos vetores PLS, têm um valor F alto. A partir do valor F e do número de graus de liberdade, a probabilidade $FProb$ pode ser calculada. A $FProb$ indica a probabilidade da amostra ser um outlier espectral. O limite para a detecção automática de um outlier é 99%.

$$FProb(valor F, 1, M - 1) > 0.99$$

Não se deve cair no erro de aceitar resultados demasiado bons de uma calibração, particularmente com “Ranks” muito altos. Como os espectros e os valores dos componentes são ambos dados de entrada, não é difícil reproduzir os valores dos componentes (valores previstos = valores verdadeiros) usando vetores PLS suficientes.

Este facto é completamente diferente da previsão de uma amostra que não estava no conjunto de calibração (não foi utilizada na construção do modelo), como é feito nas validações. (37)

Existem dois tipos de validação, que vão ser discutidos no capítulo seguinte.

Na validação cruzada calcula-se um erro, designado por *RMSECV* (*Root Mean Square Error of Cross Validation*), este erro é um critério para avaliar a qualidade do modelo:

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{M} \cdot \sum_{i=1}^M (Difference_i)^2} = \sqrt{\frac{1}{M} PRESS}$$

$$PRESS = \sum_{i=1}^M (Difference_i)^2$$

Na validação externa este erro é designado por *RMSEP* (*Root Mean Square Error of Prediction*).

Para prever o *overfitting*, é recomendado escolher um *Rank* ótimo, seguindo os seguintes passos:

1. Encontrar o *Rank* com o menor valor de *PRESS*.
2. Para todos os *Ranks* baixos, calcular o quociente entre o valor *PRESS* deles e o mínimo encontrado em 1 (Valor F).
3. A partir do valor F, calcular a probabilidade: *FProb* (*Fvalue*, *M*, *M*).
4. O *Rank*, que apresentar uma probabilidade inferior a 0.75 primeiro, é considerado como o *Rank* ótimo.

O cálculo *PRESS* só tem sentido se existir um grande número de amostras de calibração, porque o conjunto não deve mudar significativamente quando é retirado uma ou mais amostras.

O erro de predição é outro número importante. Este valor pode ser avaliado se a distribuição dos valores do componente é conhecida. Este valor é tido em conta no cálculo de R^2 e, portanto, é uma medida direta da qualidade da predição. A relação entre R^2 e o *RMSECV* não é linear.

Amostras de calibração “más”, podem ser reconhecidas por os seus verdadeiros valores serem previstos. Utilizando os valores da diferença, uma deteção automática de *outliers* é realizada para assinalar as amostras cujo desvio em relação ao valor verdadeiro da concentração é particularmente grande e estatisticamente significativo. Para isto calcula-se o valor F. (37)

Se as amostras padrão estão divididas em dois grupos, um grupo de espectros de calibração e um grupo de validação, pode ser realizada uma validação externa. A calibração é feita com o grupo original dos espectros de calibração e as amostras do grupo de validação são previstas. O erro médio de previsão é designado de *RMSEP*:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{M} \cdot \sum_{i=1}^M (Difference_i)^2}$$

Em síntese, o desenvolvimento de um modelo PLS é um processo iterativo:

1. Escolher um *Rank* apropriado.
2. Para esse *Rank*, remover possíveis *outliers*.
3. É necessário voltar a escolher um *Rank* apropriado.
4. Deve-se testar vários pré-tratamentos e as regiões de frequências escolhidas devem ser alteradas.

7.2. Validação de Modelos

Antes de ser possível efetuar análise quantitativa de uma amostra desconhecida, é necessário o modelo “conhecer” o sistema onde vai ser usado. Isto significa que é necessário desenvolver um modelo quimiométrico, utilizando amostras de calibração de composição conhecida que representem o sistema. Os espectros NIR destas amostras são utilizados pelo *software* para calcular a função de calibração, que é o modelo utilizado, no futuro, para a análise de amostras desconhecidas. No entanto, o modelo tem que ser avaliado para testar a sua fiabilidade de previsão (validação).

Existem dois tipos de validação: "Validação Cruzada" e "Validação Externa".

Na validação externa, dois grupos diferentes de amostras são utilizados, enquanto na validação cruzada usa-se o mesmo grupo de amostras para calibração e validação.

7.2.1. Validação Cruzada

É apenas usado um grupo de amostras para calibrar e validar o sistema. Antes de iniciar a calibração, uma amostra é excluída do grupo. Esta amostra é utilizada para a validação. As restantes amostras são utilizadas para calibrar o sistema. Supondo que o analista tem 100 amostras de composição conhecida. A partir dessas amostras, ele exclui a amostra 67. As restantes 99 amostras passam a ser agora o grupo de calibração e ele usa-as para criar um modelo quimiométrico. Em seguida, ele testa este modelo contra a amostra 67. Repete este ciclo, desta vez, com diferente amostra diferente (por exemplo, a amostra 17) e assim por diante, até

que todas as amostras tenham sido utilizadas para a validação. O *software* efetua este ciclo. A vantagem de validação cruzada é que necessita de poucas amostras. Se o número de amostras disponíveis é limitado, deve-se usar este método em vez da validação externa.

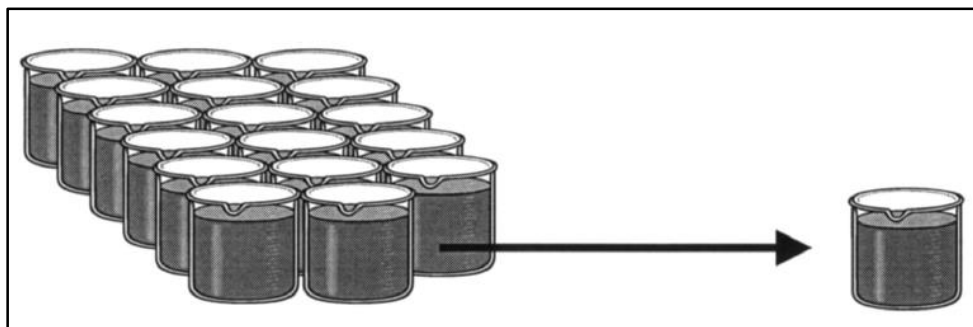


Figura 7.1. Ilustração da Validação Cruzada.

7.2.2. Validação Externa

A validação externa utiliza dois grupos independentes de amostras, um para calibrar o sistema e o outro para validar o modelo. Ambos os grupos devem ter aproximadamente o mesmo número de amostras e cada grupo deve cobrir toda a gama de concentrações pretendida. Nenhuma amostra deve ser incluída em ambos os grupos. A vantagem da validação externa é a velocidade de cálculo quando se lida com um grande número de amostras. Às vezes, este método é mesmo obrigatório por regulamentações governamentais.

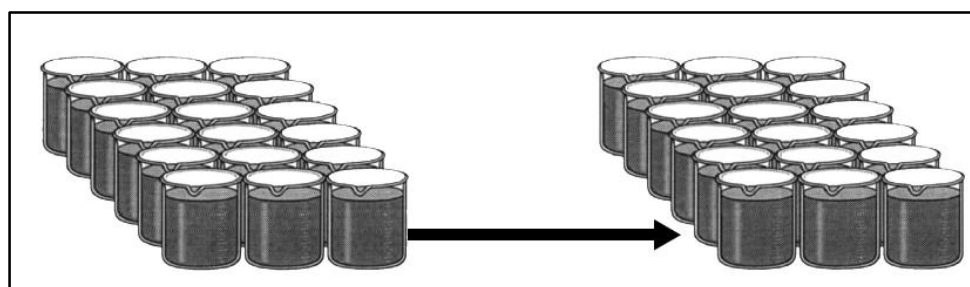


Figura 7.2. Ilustração da Validação Externa.

7.2.3. Pré-requisitos das Amostras

O primeiro passo do desenvolvimento de um modelo quimiométrico é escolher um número suficiente de amostras para representar o sistema em estudo. Estas amostras têm de ser quantitativamente analisadas por um método confiável para determinar os valores dos seus componentes. Em seguida, os espectros de todas as amostras são registados e, dependendo do tipo de validação que vai ser utilizada, vão ser formados um conjunto de calibração e um conjunto de validação com esses espectros. (37)

As regras seguintes devem ser respeitadas quando se cria um grupo de amostras para calibração (37):

- Em relação número de amostras, não existe nenhuma recomendação geral. Em regra, num sistema com apenas um componente, devem ser utilizadas no mínimo 20 amostras.
- As amostras devem ter uma gama de concentrações que consiga cobrir a gama que for pretendida medir no futuro, extremamente importante se se espera obter desvios aos valores desejados, como acontece normalmente em controlo da qualidade.
- As concentrações das amostras devem ser, dentro do possível, igualmente espaçadas.
- Na aquisição dos espectros das amostras, não se deve efetuar tratamentos externos, que mais tarde, quando o modelo for utilizado, não serão efetuados.
- Se se pretender expandir a gama de calibração, basta adicionar amostras ao grupo de calibração que cubram a nova gama.
- Se as amostras foram preparadas no laboratório, evitar colinearidade.
- Nunca adquirir os espectros por ordem crescente ou decrescente da concentração.
- Confirmar que o método de referência usado na determinação dos valores dos componentes apresenta resultados fiáveis.

7.2.4. Pré-Processamento dos Espectros

Depois de escolhido o grupo de amostras, é necessário adquirir os seus espectros NIR. É recomendado verificar a reprodutibilidade das medições, para intervalos de tempo curtos e longos, usando algumas amostras de teste primeiro. Após ter todos os espectros colecionados, é necessário decidir que regiões de frequências vão ser analisadas e que pré-processamento se vai aplicar aos dados, antes de iniciar a construção do modelo propriamente dito.

Região NIR

O método de regressão PLS é um "*método de espectro completo*"; o modelo quimiométrico deve melhorar com o aumento do número de pontos do espectro. No entanto, em alguns casos o ruído espectral ou componentes adicionais nas amostras podem fazer com que o algoritmo PLS interprete estas características, o que pode degradar o modelo. Nestes casos, é aconselhável limitar a região da frequência utilizada para a regressão PLS. Geralmente este passo é efetuado para melhorar uma regressão que não deu um modelo satisfatório. Ao estreitar o espectro para algumas bandas de absorção, verifica-se que as bandas entre 0,7 e 1,0 unidades de absorvância (UA) geram os melhores resultados. Regiões com valores superiores a 2.5 UA não devem ser usadas. (37)

Pré-Processamento Estatístico

O pré-processamento dos dados é uma etapa importante na realização de uma calibração. Para garantir a reprodutibilidade das amostras de calibração, vários espectros de cada uma das amostras têm de ser adquiridos. Se os espectros da mesma amostra não são idênticos, deve-se escolher um pré-processamento para reduzir a diferença entre as réplicas.

Os seguintes métodos podem ser aplicados (37):

- Deslocamento por subtração de uma constante (COE - *Constant Offset Elimination*): Desloca o espectro, de modo que o menor valor de absorção seja zero.
- Subtração de uma linha reta (SLS - *Straight Line Subtraction*): Ajusta uma linha reta ao espectro e subtrai essa linha ao espectro.
- Variação de padrão normal (SNV - *Standard Normal Variate*): Normaliza o espectro, primeiro calcula a média da intensidade do espectro e depois subtrai esse valor ao espectro. Em seguida, divide pelo desvio padrão. (38)

- Normalização Mínimo-Máximo (Min-Max norm - *Min-max Normalization*): Os espectros NIR são deslocados linearmente, como no COE, tornando o menor valor de absorvância igual a zero. Em seguida, o máximo de absorvância é fixado em 2.
- Correção multiplicativa de sinal (MSC - *Multiplicative Scatter Correction*): Efetua uma transformação linear a cada um dos espectros, de modo a melhor corresponder com o espectro médio de todos os espectros.
- Primeira derivada (1der - *First Derivative*): Calcula a primeira derivada do espectro. Este método dá mais ênfase aos picos, aumentando a sua resolução.

Não existe nenhuma recomendação, que diga se um determinado conjunto de dados deve usar um tipo de pré-processamento específico ou qual o melhor método. Portanto, o método de pré-processamento ótimo, só pode ser encontrado empiricamente, através da aplicação de vários métodos aos dados espectrais e comparação de resultados.

ESTA PÁGINA FOI DEIXADA EM BRANCO PROPOSITADAMENTE.

8. Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os materiais e métodos usados nos diferentes estudos realizados para a aplicação da Espectroscopia de Infravermelho Próximo por Transformada de Fourier (FT-NIR) no desenvolvimento e otimização de modelos quimiométricos que permitam a caracterização de parâmetros físico-químicos de óleos vegetais.

As amostras dos vários tipos de óleos vegetais, foram analisadas previamente pelos métodos de referência apresentados no capítulo 3, na *Sovena Oilseeds Portugal*, localizada em Almada.

No caso do azeite, foram adquiridos os espectros das amostras analisadas pela Sovena Portugal - Consumer Goods, no período de Janeiro de 2014 a Junho de 2014.

Com o espectrofotómetro existente nesse local, foram gravados e analisados todos os espectros de Infravermelho Próximo por Transformada de Fourier (FT-NIR) das amostras indicadas.

Após a aquisição dos espectros, juntamente com os valores obtidos pelos métodos de referência, foi possível a construção de modelos novos e a otimização de modelos já existentes, através do *software Bruker OPUS Quant 2 v7.0*.

8.1. Equipamento FT-NIR – MPA da Bruker

Todas as amostras de óleos vegetais, foram processadas sem diluição no espectrofotômetro da *Bruker Optic GmbH Germany*, modelo MPA (*Multi-Purpose Analyser*), com detetor InGaAs (índio-gálio-arsênio), modelo apenas com o compartimento para amostras em vials de 8 milímetros de diâmetro, com aquecedor de amostra. (39)



Figura 8.1. Equipamento MPA da BRUKER.



Figura 8.2. Compartimento da amostra de vial.

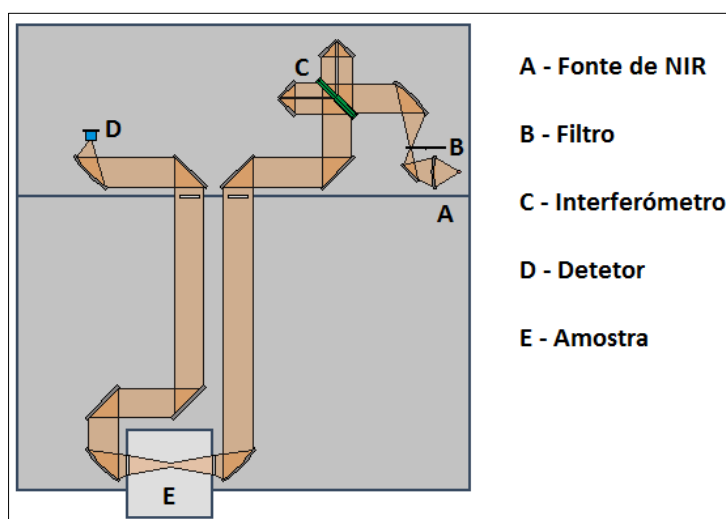


Figura 8.3. Percurso ótico do modelo utilizado.

8.2. Aquisição dos Espectros

A aquisição dos espectros foi realizada com uma técnica muito simples. Com uma pipeta Pasteur transferiu-se uma pequena quantidade de óleo (ou azeite) para o vial (perfazendo até cerca de 80% da altura do mesmo), colocou-se o vial no compartimento da amostra e por fim, deu-se a ordem ao sistema de aquisição de dados (computador com software para o efeito instalado) que está conectado ao equipamento, para analisar a amostra.

O sistema de aquisição de dados para colecionar os espectros foi o *software OPUS v7.0*, da mesma marca que o equipamento (*Bruker®*). Este *software* tem uma interface “*user-friendly*” e já possui várias ferramentas estatísticas, métodos de análise multivariada, entre outras funcionalidades, com capacidade para processar um grande número de espectros, tornando mais cómodo e mais rápido o tratamento da informação. (37)

Para cada amostra existente, foram colecionados três espectros, sempre com os parâmetros de configuração indicados na tabela seguinte.

Tabela 8.1. Parâmetros usados na recolha dos espectros.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Região espectral (cm^{-1})	12500-4500
Espectro resultante	Absorvância
Resolução (cm^{-1})	8
Acumulações (“scans”)	32
Quantidade da amostra (ml)	≈ 1.5
Estado da amostra	Líquido
Temperatura da amostra ($^{\circ}\text{C}$)	55

Dado que este espectrofotómetro é um modelo com tecnologia FT-NIR, é necessário obter um espectro em branco (sem amostra) normalmente conhecido por “*Background*”.

8.3. Elaboração dos Modelos

Após a intensiva recolha dos espectros, os valores de referência das amostras correspondentes foram também inseridos no *software*.

Antes de se iniciar o desenvolvimento dos modelos, foi feita uma análise do número de amostras disponíveis, sua distribuição pelos diferentes tipos de óleos vegetais, e a gama de valores dos parâmetros a estudar.

Após essa análise foi possível concluir quais os modelos que seria possível desenvolver. Essa análise encontra-se no subcapítulo seguinte.

De modo a conseguir uma melhor precisão, as amostras dos óleos vegetais foram divididas em grupos específicos e os modelos foram desenvolvidos para cada grupo específico.

Estes grupos foram o óleo de soja crú, o óleo de soja do processo, óleo de soja refinado, o óleo de girassol crú e o óleo de colza crú. No caso do azeite, trabalhou-se com amostras de azeite virgem extra, de entre as diferentes referências embaladas na Sovena.

O desenvolvimento foi realizado através do *software OPUS v7.0* da *Bruker*. Este software possui o método de regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS) instalado, tal como o método da Análise dos Componentes Principais (PCA). Para o desenvolvimento de modelos foi utilizado o método PLS1, ou seja, um modelo para cada um dos parâmetros dos óleos vegetais e azeites

Previamente, foi feita uma verificação ao estado dos modelos, que estavam a ser utilizados no equipamento, visto que na sequência de um anterior estágio académico, alguns modelos tinham sido já desenvolvidos e validados os modelos do fabricante *Bruker*. Após essa verificação, foi possível decidir quais os modelos que deveriam ser desenvolvidos de raiz e quais poderiam ser otimizados em termos de precisão e/ou gama de calibração.

8.4. Amostras

Antes de iniciar o desenvolvimento de qualquer modelo quimiométrico ou outro modelo em geral, no âmbito de um trabalho científico, é necessário ter a melhor e mais completa informação possível sobre os dados com os quais se vai trabalhar.

8.4.1. Óleos Vegetais

No total, foram reunidas 793 amostras de óleos vegetais.

No gráfico seguinte, temos a distribuição das amostras em relação aos diferentes tipos de óleo vegetal.

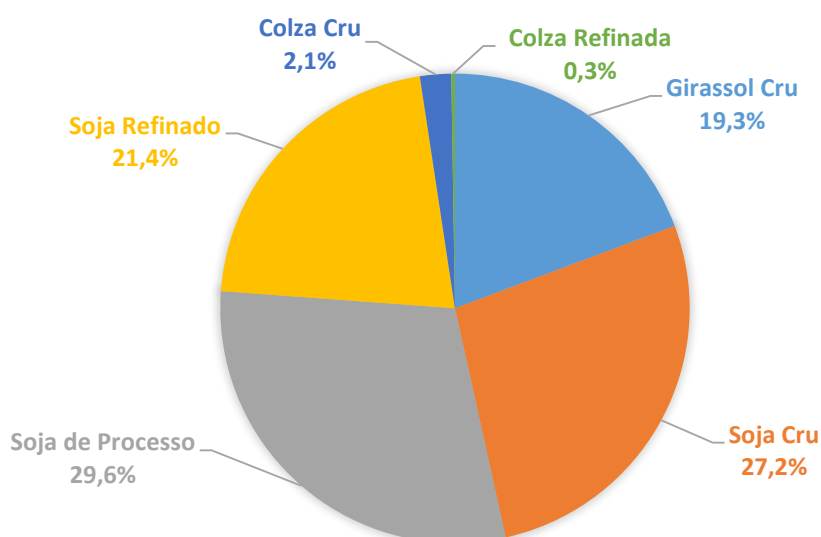


Figura 8.4. Distribuição das amostras por tipos de óleo vegetal.

Como é natural, o óleo com mais amostras disponíveis para este estudo, é o óleo de soja, pois este é óleo vegetal mais produzido no mundo e utilizado na indústria. Se efetuarmos a soma dos óleos de soja das diferentes etapas da sua produção (Crú, de Processo e Refinado), verificamos que a soja representa aproximadamente 80% do total de amostras.

Na tabela seguinte, encontram-se compactada toda a informação relativa à gama de valores das amostras para cada um dos parâmetros, por tipo de óleo, com o respetivo número de amostras disponíveis para esse parâmetro, pois seria demasiado dispendioso, obter experimentalmente os valores de todos os parâmetros para todas as amostras.

Tabela 8.2. Resumo das amostras de óleos vegetais disponíveis.

	Girassol Cru			Soja Cru			Soja Processo			Soja Refinado			Colza Cru			
	Gama		Nº de amostras	Gama		Nº de amostras	Gama		Nº de amostras	Gama		Nº de amostras	Gama		Nº de amostras	
	Parâmetros	min		max	min		max	min		max	min		max	min		max
Acidez (%)	0,86	2,66	152	0,25	1,56	212	0,012	0,16	115	0,021	0,047	168	0,571	1,547	16	
H+MV (%)	0,1175	0,2883	63	0,0224	0,1441	120	---	---	---	0,0074	0,16	93	0,053	0,2471	4	
Peróxido (meqO ₂ /Kg)	1	6,9	8	0,8	1,7	2	---	---	---	0,08	0,91	38	---	---	---	
Sabão (ppm)	---	---	---	---	---	---	2	1845	175	1	4	4	---	---	---	
Fósforo (ppm)	18	160	62	78	270	120	0,2	29	235	0,2	2,5	93	89	330	4	
Impurezas (%)	0,01	0,26	63	0,01	0,1	37	---	---	---	---	---	---	0,02	0,06	2	
Estabilidade (horas)	---	---	---	--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
K230	---	---	---	--	---	---	---	---	---	2,54	3,69	38	---	---	---	
K270	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,44	2,86	38	---	---	---	
Anisidina	---	---	---	----	---	---	---	---	---	0,53	2,11	38	---	---	---	
Insaponificável (%)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	113	---	---	---	
Ácidos Gordos (%)	C14:0 (Mirístico)	0,072	0,094	152	0,068	0,094	156	---	---	---	0,071	0,092	113	0,05	0,06	15
	C16:0 (Palmitico)	6,292	7,17	152	6,98	12,093	156	---	---	---	10,937	11,849	113	4,0688	5,187	15
	C16:1 (Palmitoleico)	0,091	0,235	152	0,056	0,175	156	---	---	---	0,0096	0,174	113	0,212	0,24	15
	C18:0 (Esteárico)	3,199	3,671	152	2,949	7,121	156	---	---	---	3,298	4,397	113	1,491	1,79	15
	C18:1 (Oleico)	25,093	32,374	152	22,313	41,009	156	---	---	---	22,536	26,574	113	60,722	62,473	15
	C18:1 trans	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	C18:2 (Linoleico)	51,172	62,838	152	41,326	53,526	156	---	---	---	49,581	53,488	113	19,52	21,654	15
	C18:2 trans	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,038	0,812	105	---	---	---
	C18:3 (Linolénico)	0,035	0,327	152	5,603	7,754	156	---	---	---	5,896	7,515	113	7,714	9,81	15
	C18:3 trans	---	---	---	0,014	0,05	135	---	---	---	0,343	0,845	113	0,03	0,465	13
	C20:0 (Araquídico)	0,184	0,257	152	0,035	0,397	156	---	---	---	0,252	0,392	113	0,074	1,006	15
	C20:1 (Gadoleico)	0,112	0,186	152	0,156	0,552	156	---	---	---	0,132	0,257	113	0,221	1,212	15
	C22:0 (Beênico)	0,524	0,694	152	0,02	0,438	156	---	---	---	0,181	0,432	113	0,063	0,32	15
	C22:1 (Erúcico)	0,024	0,182	58	0,022	0,093	35	---	---	---	0,015	0,033	9	0,04	0,195	15
	C24:0 (Lignocérico)	0,11	0,236	152	0,0181	0,187	156	---	---	---	0,04	0,18	113	0,068	0,15	15

De todos os parâmetros apresentados na tabela, nem todos foram estudados, os seguintes parâmetros foram excluídos à partida:

- **H+MV** (Humidade e matérias voláteis em %): para estudar este parâmetro é necessário adquirir o espectro logo a seguir à medição da humidade pelo método de referência, pois a humidade muda muito rapidamente. Como isso não foi possível, não foi estudado este parâmetro.
- **Estabilidade**: Pela natureza deste teste, (oxidação acelerada do óleo, com recurso a temperatura constante e contacto com oxigénio), não se considerou que seja viável a sua predição com a tecnologia FT-NIR.
- **Insaponificável**: O número de amostras foi considerado bastante reduzido.

Analisando, óleo a óleo, podemos concluir, pelo número de amostras, que é possível tentar desenvolver modelos para os seguintes parâmetros:

- **Óleo de Girassol Crú**: A acidez, o fósforo, impurezas e para todos os ácidos gordos apresentados, exceto para as formas *trans*.
- **Óleo de Soja Crú**: A acidez, o fósforo, impurezas e para todos os ácidos gordos apresentados, exceto para as formas *trans* do ácido oleico e do ácido linoleico.
- **Óleo de Colza Crú**: A acidez e para todos os ácidos gordos apresentados, exceto para as formas *trans* do ácido oleico e do ácido linoleico.
- **Óleo de Soja (Etapa do processo de refinação)**: A acidez, o sabão e o fósforo.
- **Óleo de Soja Refinado**: A acidez, os peróxidos, o fósforo, as Absorvâncias no UV a 230 nm e a 270 nm, a Anisidina e para todos os ácidos gordos apresentados, exceto para a forma *trans* do ácido oleico e para o ácido erúcico.

Com a base nestas conclusões e na informação relativa aos modelos já existentes no laboratório, foram desenvolvidos os modelos apresentados no capítulo seguinte.

8.4.2. Azeite

No total, foram reunidas 81 amostras de azeite virgem extra.

Analogamente aos óleos vegetais, na tabela seguinte, encontram-se toda a informação relativa à gama de valores das amostras para cada parâmetro do azeite. Ao contrário dos óleos vegetais, foram disponibilizados os valores de todos os parâmetros para todas as amostras.

Tabela 8.3. Resumo das amostras de azeite.

	Parâmetros	min	max
	Acidez (%)	0,05	0,62
	Peróxido (meqO ₂ /Kg)	3,2	8,6
	K270	0,11	0,48
	K232	1,52	2,42
Ácidos Gordos (%)	C14:0 (Mirístico)	0,01	0,03
	C16:0 (Palmítico)	10,1	19
	C16:1 (Palmitoleico)	0,7	2,6
	C17:0 (Heptadecanóico)	0,1	0,2
	C17:1 (Heptadecenóico)	0,1	0,3
	C18:0 (Estearico)	1,6	3,4
	C18:1 (Oleico)	63,2	78,4
	C18:2 (Linoleico)	4,6	13,2
	C18:3 (Linolénico)	0,3	0,9
	C20:0 (Araquídico)	0,2	0,5
	C20:1 (Gadoleico)	0,1	0,4
	C22:0 (Beênico)	0,1	0,2
	C24:0 (Lignocérico)	0	0,2
Esteróis (%)	Colesterol	0	0,2
	Campesterol	2,7	4
	Estigmasterol	0,6	1,4
	B-Sitosterol	93,5	95,5
	D-7-Estigmasterol	0,2	0,5
	Eritrodiol+Uvaol	1,5	4
	Esteróis Totais (ppm)	1106	1880

No caso do índice de peróxidos e das absorvâncias (K270 e K232), foram apenas utilizadas as amostras mais recentes, pois estes parâmetros variam com o tempo, e os espectros não foram adquiridos imediatamente a seguir aos resultados obtidos com o método de referência.

No caso do azeite, dado que para as 81 amostras foram disponibilizados todos os parâmetros, foi portanto possível desenvolver modelos para todos os eles.

9. Resultados e Discussão

Na figura seguinte estão representados todos os espectros das amostras de óleo vegetal, 793 amostras, cada uma com 3 espectros, num total de 2379 espectros.

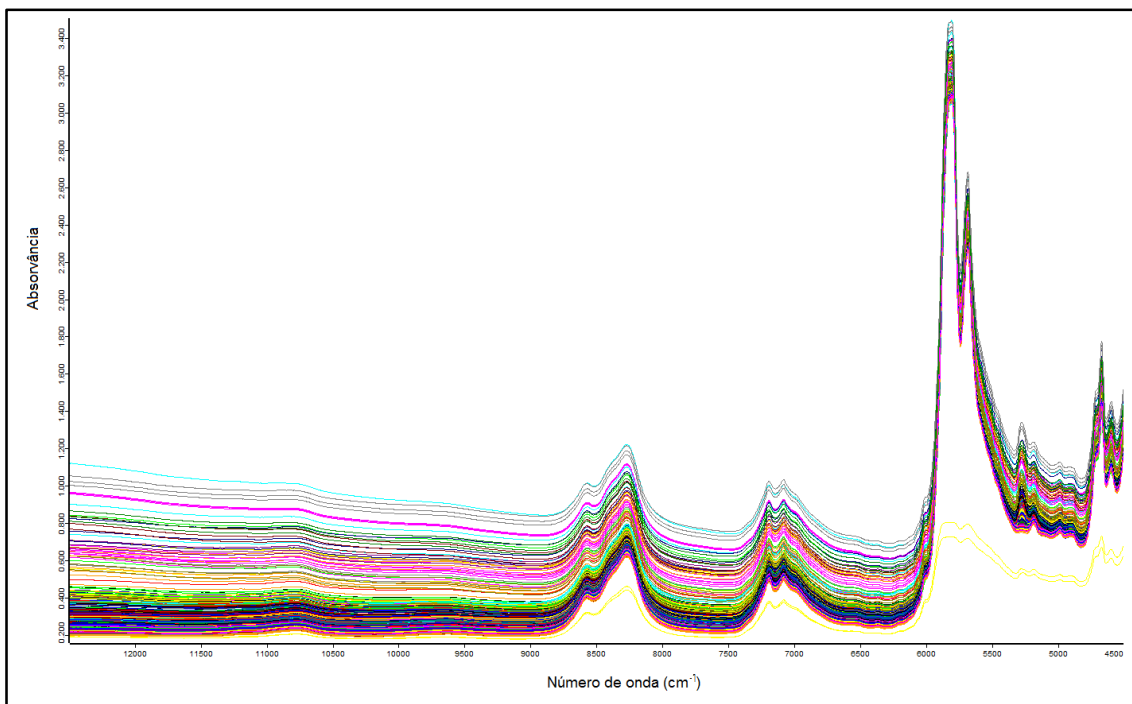


Figura 9.1. Espectro de todas as amostras de 12500 cm^{-1} a 4500 cm^{-1} .

Observando a figura, as absorvâncias mais intensas registam-se nas zonas 8700-8000 cm^{-1} , 7500-6500 cm^{-1} , 6000-5500 cm^{-1} , 5500-5000 cm^{-1} e 4700-4500 cm^{-1} .

A zona dos 8700-8000 cm^{-1} corresponde à segunda sobreposição C-H, a zona dos 7500-6500 cm^{-1} corresponde à primeira sobreposição O-H, a zona dos 6000-5500 cm^{-1} corresponde à primeira sobreposição C-H, a zona dos 5500-5000 cm^{-1} corresponde à segunda sobreposição C=O e a zona dos 4700-4500 cm^{-1} a combinações O-H e N-H.

A zona dos 6000-5500 cm^{-1} apresenta zonas de absorvância total (> 2.5), como regra prática devem-se evitar estas regiões.

Os modelos foram desenvolvidos em grupos separados (para cada tipo de óleo e para o azeite), um modelo para cada parâmetro. Foram desenvolvidos mais de 70 modelos.

Apesar do *software* gerar um relatório pormenorizado quando um determinado modelo é finalizado, o resultado final do modelo (Validação) é normalmente avaliado pelo gráfico seguinte.

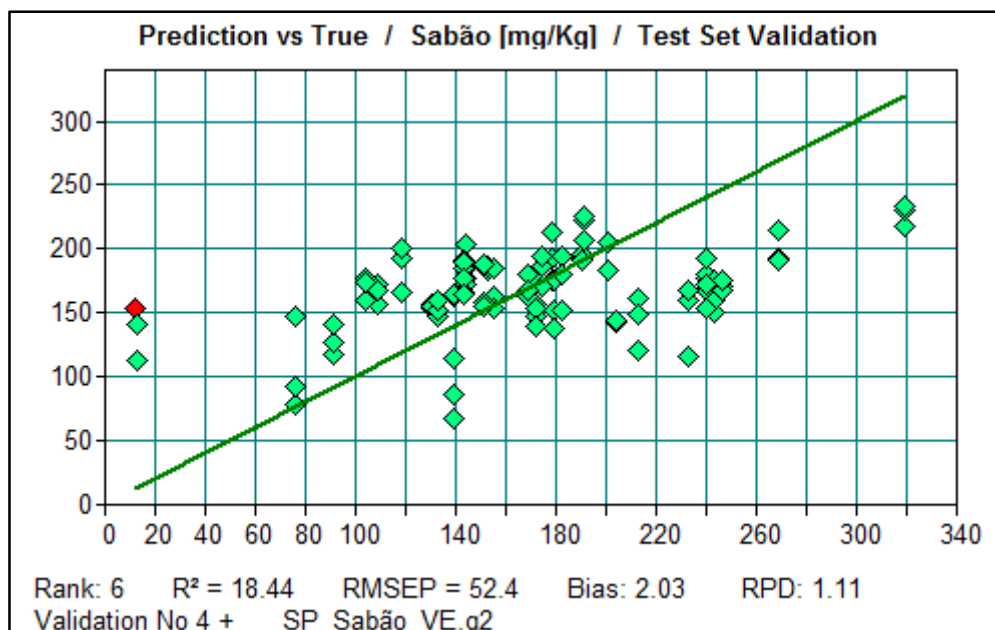


Figura 9.2. Exemplo da representação gráfica de um modelo.

Este gráfico apresenta, no eixo das ordenadas, o valor do parâmetro que o modelo foi capaz de prever para as amostras, e no eixo das abcissas, o valor verdadeiro dessas mesmas amostras (obtido pelos métodos de análise de referência). A reta verde apresentada é uma reta do tipo $y = x$, de declive igual a 1. Se o modelo fosse perfeito, para todas as amostras, o valor previsto pelo modelo igualaria o valor verdadeiro, então todos os pontos estariam precisamente sobre a reta. Os pontos a vermelho designam-se por *outliers* (o *software* verificou através da distância limite de *Mahalanobis*, que esses pontos apresentam um desvio à previsão maior do que 99,9% das amostras). No presente trabalho, este gráfico será designado como “*reta de calibração*”. As retas de calibração de todos os modelos desenvolvidos neste trabalho, assim como os respetivos espectros das amostras usadas, encontram-se no Anexo C.

O *software* disponibiliza diversos parâmetros estatísticos para a avaliação do desempenho e robustez do modelo. R^2 , (designado em estatística por coeficiente de determinação, cujo valor máximo teórico é 100%) sendo as correlações tanto melhores quanto mais próximo se está desse máximo, o RMSEP/RMSECV (validação cruzada/validação externa) é um erro de predição associado ao modelo e o RPD, que é o desvio residual de previsão. (38)

O RPD tem sido usado de maneira diferente por vários autores. Alguns elaboram gamas de valores de RPD para classificar os modelos, outros defendem que não deve usado em conjunto com R^2 . (40)

Para além disso, o *software* também nos indica o *Rank* ótimo para aquela validação.

A figura anterior representa apenas um exemplo, neste caso ao conteúdo de sabão de sódio em mg/Kg presente no óleo de soja de processo. O valor de R^2 de 18.44 indica uma correlação baixa entre os valores previstos pelo modelo e os valores verdadeiros, ou seja, o modelo apresenta desvios grandes para a maioria das amostras do grupo de validação. O valor do erro de predição RMSEP de 52.4 mg/Kg é demasiado alto, dado que nas especificações, normalmente, o máximo admitido para este parâmetro é 5 mg/Kg, logo este modelo não pode ser usado para controlo da qualidade do óleo de soja de processo, pois a sua capacidade de previsão não é aceitável.

Em relação ao desenvolvimento dos modelos, após obter todos os espectros referentes a um dado óleo, inserem-se os valores obtidos pelos métodos de análise de referência correspondentes ao parâmetro em estudo, sendo o modelo construído iterativamente.

Testam-se vários pré-tratamentos estatísticos, várias regiões NIR, vários *Ranks*, lida-se com os *outliers* e cada vez que se muda uma destas variáveis efetua-se uma validação.

O *software* dispõe de uma ferramenta, que consegue realizar essas iterações automaticamente, porém, é um processo demorado no caso de se optar por validação cruzada. O utilizador pode especificar que regiões espectrais quer que o *software* teste e o mesmo pode fazer para os pré-tratamentos estatísticos. Após o *software* ter percorrido todas as iterações, o resultado é apresentado conforme a figura seguinte ilustra (neste caso, a figura refere-se ao caso do modelo do sabão de sódio mencionado anteriormente).

Number	RMSEP	Rank	Regions	Preprocessing
18	47.8	5	7502.2 - 6098.2 4601.6 - 4497.5	No spectral data preprocessing
347	47.9	6	6800.2 - 6098.2 4601.61 - 4547.61	No spectral data preprocessing
355	48.2	6	6800.2 - 6098.2 4601.6 - 4497.5	No spectral data preprocessing
30	48.5	5	7502.2 - 4497.5	No spectral data preprocessing
187	48.8	5	9403.8 - 7498.3	First derivative
12	48.8	6	6102.1 - 4597.8	No spectral data preprocessing
49	48.9	5	7502.2 - 6098.2 4601.6 - 4497.5	Constant offset elimination
28	49	6	6102.1 - 4497.5	No spectral data preprocessing
4	49.1	4	6102.1 - 5446.3	No spectral data preprocessing
75	49.1	4	9403.8 - 7498.3 6102.1 - 4597.8	Straight line subtraction
343	49.2	4	6800.2 - 6098.2	No spectral data preprocessing
74	49.2	4	6102.1 - 4597.8	Straight line subtraction
143	49.3	3	9403.8 - 6098.2 4601.6 - 4497.5	Min-Max normalization
43	49.3	5	6102.1 - 4597.8	Constant offset elimination
348	49.3	4	7502.2 - 6098.2 4601.61 - 4547.61	No spectral data preprocessing

Figura 9.3. Ilustração do processo iterativo do desenvolvimento de um modelo.

O *software* mostra o erro RMSEP (ou RMSECV), o *Rank*, a região NIR e o pré-tratamento estatístico de cada iteração. Para efetuar uma validação com as variáveis utilizadas numa iteração, basta clicar no número correspondente. Não é aconselhável escolher a iteração que apresenta o menor erro, pois pode estar a utilizar um *Rank* muito alto e pode-se estar a fazer *overfitting*, esta ferramenta apesar de muito útil, não livra o utilizador de lidar com as amostras atípicas e não pode ser usada como prova, caso o modelo cause problemas no futuro.

9.1. Modelos Existentes

Antes de se iniciar o desenvolvimento de modelos, verificaram-se os modelos existentes no sistema e a sua robustez, para decidir quais deviam ser otimizados e quais os que deviam ser criados de raiz.

Em relação à otimização de modelos existentes, esta pode ser efetuada de duas maneiras, ou alargando a gama de valores do parâmetro em causa, pois deve ser a mais extensa possível para fazer face às especificações, e/ou aumentar a precisão dos mesmos, ou seja diminuir o erro associado. Pode não ser possível alargar a gama de um determinado modelo, pois as amostras que o permitem efetuar, podem ter que ser excluídas, se forem consideradas “outliers”.

9.1.1. Óleos Vegetais

Óleo de Soja Refinado

Em relação ao óleo de soja refinado, uma parte dos modelos foi desenvolvida na sequência de um estágio anterior, através de **validação cruzada**. Os resultados estatísticos relativos a estes modelos encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 9.1. Resultados estatísticos relativos aos modelos de Soja Refinado existentes por validação cruzada.

Soja Refinado								
	Parâmetro	Nº de amostras	R ²	RMSECV	RPD	Range	Rank	Pré-tratamento
	K230	140	96,97	0,133	5,75	3.8-8.17	9	1der+MSC (17p)
	K270	159	90,16	0,11	3,19	1.1-2.8	9	1der+SNV (17p)
Ácidos Gordos (%)	C14:0	168	76,14	0,00284	2,05	0.0573-0.08351	10	1der+SNV (17p)
	C17:0	49	78,95	0,001	2,18	0.07941-0.08863	7	1der (17p)
	C17:1	45	91,28	0,000628	3,39	0.04458-0.05302	9	1der (17p)
	C18:3	86	97,91	0,0632	6,91	5.692-7.478	10	1der+SNV (17p)
	C20:0	172	86,89	0,012	2,76	0.2952-0.4559	10	SNV
	C20:1	136	73,94	0,00939	1,96	0.1737-0.262	8	1der+SNV (17p)
	C22:0	109	91,05	0,0141	3,34	0.3445-0.51	5	1der+SNV (17p)

Outra parte dos modelos existentes foram desenvolvidos aquando da instalação do sistema FT-NIR, estando protegidos, e portanto não foi possível aceder totalmente aos mesmos para verificar os resultados estatísticos completos, mas foi possível testá-los com as amostras disponibilizadas neste estudo. Este processo é semelhante a uma validação externa, portanto foi possível calcular os três parâmetros mais importantes para caracterização dos modelos (**R²**, **RMSEP** e **RPD**).

Na figura seguinte é possível observar um exemplo deste procedimento para a acidez.

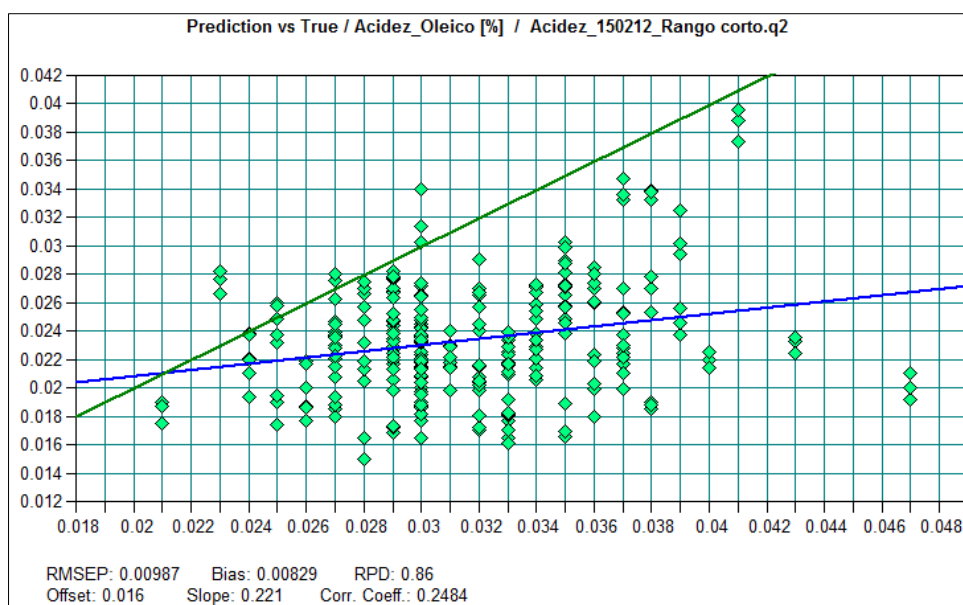


Figura 9.4. Ilustração do teste feito às amostras de Soja Refinado para a acidez.

As amostras utilizadas para este teste e para os testes dos outros óleos, foram as amostras pertencentes aos grupos 1 e 2 (mais informação sobre estes “grupos” no Anexo A). Na tabela seguinte encontram-se os resultados estatísticos que foram possíveis obter. Estes modelos são modelos globais, desenvolvidos com amostras de vários tipos de óleos, alguns para gamas mais altas, outros para gamas mais baixas, como consequência, são menos robustos que modelos desenvolvidos especificamente para um certo tipo de óleo e não é possível otimiza-los.

Tabela 9.2. Resultados estatísticos relativos aos modelos de Soja Refinado existentes e testados com amostras.

Soja Refinado				
	Parâmetro	R ²	RMSEP	RPD
	Acidez (%)	24,84	0,00987	0,86
Ácidos Gordos (%)	C16:0	16,64	0,409	0,89
	C16:1	-37,5	0,0164	0,79
	C18:0	42,77	0,175	1,1
	C18:1	94,27	0,456	2,89
	C18:2	81,83	0,658	1,74
	C18:3	81,81	0,349	1,59
	C24:0	51,25	0,0336	1,1

Comparando estes resultados com as amostras apresentadas no capítulo 8.4, é possível concluir que os seguintes modelos podem ser otimizados para o óleo de soja refinado, alargando a sua gama de calibração: K230, K270, C14:0, C18:3, C20:0, C20:1 e C22:0. Como todos os modelos apresentam coeficientes de correlação inferiores a 97, é possível melhorar a sua precisão.

É ainda possível desenvolver modelos para substituir os modelos antigos da tabela anterior, que não são específicos para o óleo de soja refinado.

Óleo de Soja Crú

Em relação ao óleo de soja crú, tal como no óleo de soja refinado, uma parte dos modelos foram desenvolvidos na sequência de um estágio anterior, através de **validação cruzada** e uma parte foi testada com amostras, os resultados estatísticos relativos a estes modelos encontram-se nas tabelas seguintes.

Tabela 9.3. Resultados estatísticos relativos aos modelos de Soja Crú existentes por validação cruzada.

Soja Crú								
	Parâmetro	Nº de amostras	R ²	RMSECV	RPD	Range	Rank	Pré-tratamento
Ácidos Gordos (%)	C18:0	100	99,47	0,0398	13,8	2.92-4.4	10	1der (17p)
	C18:2	124	96,71	0,147	5,53	48.7-52.41	10	2der (17p)
	C20:0	75	95,72	0,00905	4,84	0.28-0.42	8	1der+SNV (17p)
	C20:1	90	78,15	0,00451	2,14	0.21-0.25	9	1der+SNV (17p)
	C22:0	110	82,88	0,0161	2,42	0.3-0.47	8	2der (17p)

Tabela 9.4. Resultados estatísticos relativos aos modelos de Soja Crú existentes testados com amostras.

Soja Crú				
	Parâmetro	R ²	RMSEP	RPD
Ácidos Gordos (%)	Acidez (%)	82,11	0,0605	1,75
	C14:0	56,05	0,0126	0,564
	C16:0	6,773	0,323	0,898
	C16:1	-22,11	0,0184	0,414
	C18:1	97,37	0,433	4,39
	C18:3	97,04	0,244	3,6
	C18:3	-6,334	0,289	0,115
	C24:0	64,38	0,0292	1,24

Comparando estes resultados com as amostras apresentadas no capítulo 8.4, é possível concluir que os seguintes modelos podem ser otimizados para o óleo de soja crú, alargando a sua gama de calibração: C14:0, C18:0, C18:2, C20:0, C20:1 e C22:0. Exceto o C18:0 que apresenta um coeficiente de correlação elevado, todos os outros modelos podem ser otimizados também em relação à sua precisão.

É ainda possível desenvolver modelos para substituir os modelos antigos da tabela anterior, que não são específicos para o óleo de soja crú.

Óleo de Girassol Crú

Em relação ao óleo de girassol crú, todos os modelos, expetando o modelo do ácido lignocérico (C24:0), foram desenvolvidos na sequência de um estágio anterior, através de **validação cruzada**, os resultados estatísticos relativos a estes modelos encontram-se nas tabelas seguintes.

Tabela 9.5. Resultados estatísticos relativos aos modelos de Girassol Crú existentes por validação cruzada.

Girassol Crú								
	Parâmetro	Nº de amostras	R ²	RMSECV	RPD	Range	Rank	Pré-tratamento
	Acidez (%)	164	87,93	0,101	2,88	0.45-1.85	9	1der+SNV (17p)
Ácidos Gordos (%)	C14:0	282	94,59	0,00179	4,3	0.05-0.09	10	2der (17p)
	C16:0	185	98,14	0,112	7,33	4.21-7.4	10	1der+SNV (17p)
	C16:1	139	97,41	0,00521	6,22	0.08-0.21	10	1der (17p)
	C18:0	205	85,26	0,0719	2,61	2.72-3.62	10	1der+SNV (17p)
	C18:1	225	99,97	0,191	59,9	22.52-84.25	10	1der+SNV (17p)
	C18:2	220	99,98	0,183	80,7	6.65-65.57	8	1der+SNV (17p)
	C18:3	67	91,7	0,00618	3,47	0.043-0.12	8	SNV
	C20:0	180	91,58	0,00559	3,45	0.18-0.28	7	1der+SNV (17p)
	C20:1	178	93,26	0,00598	3,85	0.11-0.24	3	2der (17p)

Tabela 9.6. Resultados estatísticos relativos aos modelos de Girassol Crú existentes testados com amostras.

Girassol Crú				
	Parâmetro	R ²	RMSEP	RPD
Ácidos Gordos (%)	C24:0	8,667	0,0457	0,953
	C22:0	-28,01	0,0769	0,75

Comparando estes resultados com as amostras apresentadas no capítulo 7.4, é possível concluir que os seguintes modelos podem ser otimizados para o óleo de girassol crú, alargando a sua gama de calibração: acidez, C14:0, C16:1, C18:0, C18:3, C20:1 e C22:0. Exceto o C18:1 e o C18:2 que apresentam um coeficiente de correlação elevado, todos os outros modelos podem ser otimizados também em relação à sua precisão.

É ainda possível desenvolver modelos para substituir os modelos antigos da tabela anterior, que não são específicos para o óleo de girassol crú.

Óleo de Colza Crú

Em relação a este óleo, os modelos existentes são os referidos no início deste subcapítulo, ou seja modelos globais, desenvolvidos aquando da instalação do sistema FT-NIR. Quando se testou estes modelos com as amostras, verificou-se que nenhum deles tinha uma gama de valores compatível com as amostras e apresentavam resultados estatísticos muito abaixo dos razoáveis, por essas razões, não se apresenta aqui os resultados estatísticos.

Observando as amostras de colza no capítulo 7.4, é possível desenvolver modelos para a acidez e para todos os ácidos gordos apresentados, expeto para as formas *trans* do ácido oleico e do ácido linoleico.

9.1.2. Azeite

Em relação ao azeite, todos os modelos, expetando os modelos do índice de peróxidos, do ácido linolénico (C18:3), do β -Sitosterol e do total de esteróis, foram desenvolvidos na sequência de um estágio anterior, através de **validação cruzada**, os resultados estatísticos relativos a estes modelos encontram-se nas tabelas seguintes.

Tabela 9.7. Resultados estatísticos relativos aos modelos de Azeite existentes por validação cruzada.

Azeite								
	Parâmetro	Nº de amostras	R ²	RMSECV	RPD	Range	Rank	Pré-tratamento
Ácidos Gordos (%)	Acidez (%)	84	96,94	0,0145	5,72	0.22-0.57	10	2der (17p)
	C14:0	54	95,54	0,0551	4,74	0.632-1.835	10	1der+SNV (17p)
	C16:0	52	95,86	0,295	4,91	9.963-15.98	5	1der+SNV (17p)
	C16:1	92	96,75	0,0792	5,54	0.6714-2.6	8	1der+SNV (17p)
	C18:0	62	92,21	0,11	3,58	1.845-3.45	12	2der (17p)
	C18:1	139	96,66	0,659	5,47	61.6-78.65	4	2der (17p)
	C18:2	60	99,86	0,0608	26,8	4.673-12.98	9	2der (17p)
Esteróis (%)	Campesterol	56	92,79	0,0679	3,73	2.8-3.88	10	1der+SNV (17p)
	Estigmasterol	30	92,99	0,0309	3,78	0.68-1.08	5	SNV
	Δ -7-estigmasterol	43	36,01	0,0504	1,25	0.1628-0.45	6	1der+SNV (17p)
	Eritrodiol+Uvaol	104	98,71	0,0838	8,81	1.2-3.4	14	SNV
	K232	123	89,5	0,0485	3,09	1.52-2.17	8	2der (17p)
	K270	91	99	0,00894	10	0.08-0.366	10	1der (17p)

Os modelos relativos aos ácidos gordos, araquídico, gadoleico, beênico e lignocérico (respetivamente C20:0, C20:1, C22:0 e C24:0), também foram desenvolvidos na sequência do estágio anterior, mas não foi possível obter todos os dados estatísticos relativos a esses modelos. Analogamente aos óleos, testou-se esses modelos com um lote de amostras de azeite para obter os valores de R², RMSEP e RPD.

Os resultados desses testes encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 9.8. Resultados estatísticos relativos aos modelos de azeite existentes de validação cruzada testados com amostras.

Azeite						
	Parâmetro	Nº de amostras	R²	RMSEP	RPD	Range
Ácidos Gordos (%)	C20:0	73	-90,64	0,0821	0,746	0.35-0.435
	C20:1	76	5,26	0,0591	0,964	0.211-0.326
	C22:0	64	11,9	0,0233	1,01	0.09557-0.12897
	C24:0	69	-4,22E-04	0,0453	2,70E-06	0.04576-0.06089

Os resultados dos restantes modelos protegidos estão representados na tabela seguinte.

Tabela 9.9. Resultados estatísticos relativos aos modelos de Azeite existentes testados com amostras.

Azeite			
Parâmetro	R²	RMSEP	RPD
Peróxidos (meqO₂/kg)	11,85	2,07	0,95
C18:3 (%)	18,03	0,0568	1,01
β-Sitosterol (%)	21,39	0,641	0,956
Esteróis Totais (ppm)	20,21	169	0,908

Comparando estes resultados com as amostras apresentadas no capítulo 8.4, é possível concluir que os seguintes modelos podem ser otimizados para o azeite, alargando a sua gama de calibração: K232, K270, acidez, C14:0, C16:0, C18:0, C18:2, C20:0, C20:1, C22:0, C24:0, Campesterol, Estigmasterol, Δ-7-Estigmasterol e Eritrodiol+Uvaol. Exceto o K270 e o C18:2 que apresentam um coeficiente de correlação elevado, todos os outros modelos podem ser otimizados também em relação à sua precisão.

É ainda possível desenvolver modelos para substituir os modelos antigos da tabela anterior.

9.2. Modelos Específicos – Óleos Vegetais

9.2.1. Girassol Crú

Em relação ao óleo de girassol crú, foram analisadas 153 amostras. Com estas amostras foi possível desenvolver novos modelos e otimizar os existentes.

No desenvolvimento dos modelos, foram utilizadas a validação externa e a validação cruzada. Os melhores resultados obtiveram-se através de validação cruzada.

O modelo referente ao ácido gordo C24:0 foi desenvolvido de raiz, pois estava a ser usado o modelo global do fabricante, não específico para o óleo de girassol crú. O mesmo aconteceu para o ácido gordo C22:0, pois estava a ser usado o modelo específico para o óleo de girassol refinado.

Os modelos referentes à acidez e aos ácidos gordos C14:0, C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3, C20:0, C20:1 e C22:0 foram desenvolvidos na sequência de um estágio anterior. Relativamente a estes modelos tentou-se melhorar a sua precisão e/ou aumentar a sua gama de calibração.

Foram ainda desenvolvidos modelos referentes ao conteúdo em fósforo, impurezas e ácido gordo C22:1 pois não existiam.

A determinação deste ácido gordo reveste-se de grande importância devido à alteração do Regulamento (UE) nº 696/2014 da Comissão de 24 de junho de 2014. Esta alteração fixa um máximo de 5% para os óleos e gorduras.

Na tabela seguinte encontram-se os resultados estatísticos relativos aos modelos obtidos com validação cruzada.

Tabela 9.10. Resultados estatísticos relativos aos modelos desenvolvidos para o óleo de Girassol Crú.

Girassol Crú								
	Parâmetro	Nº de amostras	R ²	RMSECV	RPD	Range	Rank	Pré-tratamento
Ácidos Gordos (%)	Acidez (%)	300	90,75	0,109	3,29	0.45-2.66	10	1der(17)+SNV
	Fósforo (ppm)	60	34,25	26,1	1,23	29-160	10	1der(17)
	Impurezas (%)	63	18,04	0,0457	1,11	0.01-0.26	4	min-max norm
	C14:0	428	81,91	0,003	2,35	0.04-0.091	10	2der(17)
	C16:0	323	92,82	0,137	3,73	4.21-7.4	10	2der(17)
	C16:1	253	82,39	0,00725	2,38	0.08-0.17	10	1der(17)+SNV
	C18:0	345	89,98	0,0684	3,16	2.67-3.671	10	1der(17)+SNV
	C18:1	345	99,98	0,14	70,4	21.44-84.25	10	1der(17)+SNV
	C18:2	356	99,98	0,153	70,4	6.32-65.57	9	1der(17)+SNV

C18:3	165	63,56	0,00388	1,66	0.035-0.074	10	1der+MSC
C20:0	324	76,72	0,00663	2,07	0.18-0.28	10	1der+MSC
C20:1	235	92,17	0,00405	3,57	0.114-0.24	10	MSC
C22:0	138	60,59	0,0186	1,59	0.524-0.694	9	1der(17)+SLS
C22:1	55	98,65	0,00392	8,6	0.024-0.182	10	1der(17)+MSC
C24:0	142	50,34	0,127	1,42	0.152-0.236	7	SNV

Em relação aos modelos referentes à acidez e aos ácidos gordos C18:0, C18:1 e C18:2, comparando com a tabela 9.5 do capítulo 9.1, verifica-se que foi possível aumentar a gamas de calibração sem perder precisão.

A tabela seguinte ilustra estes resultados.

Tabela 9.11. Resumo da otimização dos modelos referentes ao óleo de girassol cru.

Girassol Crú					
	Parâmetro	R²	R² otimizado	Range	Range otimizado
	Acidez (%)	87,93	90,75	0.45-1.85	0.45-2.66
Ácidos Gordos (%)	C14:0	94,59	81,91	0.05-0.09	0.04-0.091
	C16:0	98,14	92,82	4.21-7.4	4.21-7.4
	C16:1	97,41	82,39	0.08-0.21	0.08-0.17
	C18:0	85,26	89,98	2.72-3.62	2.67-3.671
	C18:1	99,97	99,98	22.52-84.25	21.44-84.25
	C18:2	99,98	99,98	6.65-65.57	6.32-65.57
	C18:3	91,7	63,56	0.043-0.12	0.035-0.074
	C20:0	91,58	76,72	0.18-0.28	0.18-0.28
	C20:1	93,26	92,17	0.11-0.24	0.114-0.24

Como era de esperar, o modelo referente ao ácido gordo C24:0, apresenta melhor capacidade preditiva (valores de R² e RPD superiores) que o modelo global do fabricante.

O modelo referente ao ácido gordo C22:0 também apresenta melhor capacidade preditiva do que o modelo que estava a ser utilizado.

Em relação ao modelo referente ao fósforo, o valor de R² sugere que existe uma correlação fraca e apresenta um erro RMSECV de 26,1 ppm, o que torna este modelo não confiável, dadas as especificações para o fósforo (no máximo 5 ppm para óleos refinados). O mesmo acontece para o modelo referente às impurezas. Uma solução para este problema poderia ser estudar outras zonas do IV.

O modelo referente ao ácido gordo C22:1 apresenta um valor alto de R² e RPD (R²> 98 e RPD> 8) e um erro baixo (RMSECV ≈ 0.004), o que sugere uma boa capacidade preditiva.

9.2.2. Soja Crú

Em relação ao óleo de soja crú, foram analisadas 216 amostras, com estas amostras foi possível desenvolver novos modelos e otimizar os existentes.

No desenvolvimento dos modelos, foram utilizadas a validação externa e a validação cruzada. Os melhores resultados obtiveram-se através de validação cruzada, tal como para o caso do óleo de girassol crú.

Os modelos referentes à acidez e aos ácidos gordos C16:0, C16:1, C18:1, C18:3, C18:3 trans e C24:0 foram desenvolvidos de raiz, pois estavam a ser usados os modelos globais do fabricante não específicos para o óleo de soja crú. O mesmo aconteceu com ácido gordo C14:0, pois estava a ser usado o modelo específico para o óleo de soja refinado.

Os modelos referentes aos ácidos gordos C18:0, C18:2, C20:0, C20:1, C22:0, foram desenvolvidos na sequência de um estágio anterior, a estes modelos tentou-se melhorar a sua precisão e/ou aumentar a sua gama de calibração.

Foi ainda desenvolvido um modelo referente ao conteúdo de fósforo, pois não existia nenhum.

Na tabela seguinte encontram-se os resultados estatísticos relativos aos modelos obtidos com validação cruzada.

Tabela 9.12. Resultados estatísticos relativos aos modelos desenvolvidos para o óleo de Soja Crú.

Soja Crú								
	Parâmetro	Nº de amostras	R ²	RMSECV	RPD	Range	Rank	Pré-tratamento
	Acidez (%)	197	98,55	0,0314	8,31	0.25-1.48	8	1der (17) + SNV
	Fósforo (ppm)	120	66,91	22,3	1,74	78-270	10	MSC
Ácidos Gordos (%)	C14:0	144	83,05	0,00182	2,43	0.068-0.094	8	1der (17) + SNV
	C16:0	138	26,94	0,11	1,17	10.88-11.62	6	SNV
	C16:1	143	79,62	0,00412	2,22	0.063-0.099	10	2der (17)
	C18:0	247	96,6	0,0783	5,42	2.92-4.533	10	1der (17) + SNV
	C18:1	144	99,58	0,0713	15,4	22.31-26.17	10	2der (17)
	C18:2	255	95,45	0,239	4,69	48.62-63.63	10	2der (17)
	C18:3	148	98,83	0,0531	9,23	5.603-7.754	9	2der (17)
	C18:3 trans	115	36,42	0,00222	1,25	0.028-0.044	8	1der (17) + MSC
	C20:0	223	88,86	0,0134	3	0.267-0.42	6	Min-Max norm
	C20:1	218	91,49	0,00539	3,43	0,165-0,25	9	1der (17) + SNV
	C22:0	257	89,42	0,02	3,07	0.247-0.47	7	2der (17)
	C24:0	140	87,43	0,0137	2,82	0.045-0.187	9	2der (17)

Em relação aos modelos referentes aos ácidos gordos C18:0, C18:2, C20:0, C20:1, C22:0, comparando com a tabela 9.3 do capítulo 9.1, verifica-se que foi possível aumentar a gama de calibração. No entanto, nos modelos referentes aos ácidos gordos C18:0, C18:2 e C20:0, perdeu-se alguma precisão, embora os valores de R^2 e de RPD se mantenham aceitáveis ($R^2 > 88$ e $RPD > 3$). No caso dos ácidos gordos C20:1 e C22:0 foi possível aumentar a gama de calibração e a precisão. A tabela seguinte ilustra estes resultados.

Tabela 9.13. Resumo da otimização dos modelos referentes ao óleo de soja crú.

Soja Crú					
	Parâmetro	R^2	R^2 otimizado	Range	Range otimizado
Ácidos Gordos (%)	C18:0	99,47	96,6	2.92-4.4	2.92-4.533
	C18:2	96,71	95,45	48.7-52.41	48.62-63.63
	C20:0	95,72	88,86	0.28-0.42	0.267-0.42
	C20:1	78,15	91,49	0.21-0.25	0,165-0,25
	C22:0	82,88	89,42	0.3-0.47	0.247-0.47

Como era de esperar, os modelos referentes à acidez e aos ácidos gordos C16:0, C16:1, C18:1, C18:3, C18:3 trans e C24:0, apresentam melhor capacidade preditiva (valores de R^2 e RPD superiores) que os modelos globais do fabricante.

O modelo referente ao ácido gordo C14:0 também apresenta melhor capacidade preditiva do que o modelo que estava a ser utilizado.

Em relação ao modelo referente ao fósforo, o valor de R^2 sugere que existe uma correlação fraca e apresenta um erro RMSECV de 22,3 ppm, o que torna este modelo não confiável, dadas as especificações para o fósforo (no máximo 5 ppm para óleos refinados). Uma solução para este problema poderia ser estudar outras zonas do IV.

9.2.3. Soja Refinado

Em relação ao óleo de soja refinado, foram analisadas 170 amostras. Com estas amostras foi possível desenvolver novos modelos e otimizar os existentes.

No desenvolvimento dos modelos, foram utilizadas a validação externa e a validação cruzada. Os melhores resultados obtiveram-se através de validação cruzada, expeto para acidez em que o melhor resultado foi obtido através de validação externa.

Os modelos referentes à acidez e aos ácidos gordos C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3 trans e C24:0 foram desenvolvidos de raiz, pois estavam ser a usados os modelos globais do fabricante não específicos para o óleo de soja refinado.

Os modelos referentes aos ácidos gordos C14:0, C18:3, C20:0, C20:1 e C22:0 e às absorvâncias a 230 e 270 nm foram desenvolvidos na sequência de um estágio anterior, a estes modelos tentou-se melhorar a sua precisão e/ou aumentar a sua gama de calibração.

Foram ainda desenvolvidos modelos referentes ao índice de peróxidos, índice anisidina e ao ácido gordo C18:2 trans, pois não existiam.

Na tabela seguinte encontram-se os resultados estatísticos relativos aos modelos obtidos com validação cruzada.

Tabela 9.14. Resultados estatísticos relativos aos modelos desenvolvidos para o óleo de Soja Refinado.

Soja Refinado								
	Parâmetro	Nº de amostras	R ²	RMSECV	RPD	Range	Rank	Pré-tratamento
Ácidos Gordos (%)	Peróxido (meqO ₂ /kg)	34	61,36	0,0758	1,61	0.08-0.58	5	2der(17)
	K230	172	97,4	0,126	6,2	2,64-8,17	10	1der(17)+SNV
	K270	190	96,08	0,119	5,05	0.44-2.8	10	1der(17)+MSC
	Anisidina	34	77,93	0,126	2,13	0.53-1.79	9	MSC
	C14:0	276	80,54	0,00301	2,27	0.0573-0.092	10	1der(17)+SNV
	C16:0	112	19,61	0,164	1,12	10.94-11.85	10	Min-Max norm
	C16:1	104	80,29	0,00456	2,25	0.059-0.098	9	Min-Max norm
	C18:0	105	97,04	0,0393	5,82	3.298-4.293	9	1der(17)+SNV
	C18:1	109	99,27	0,074	11,7	22,54-25,93	9	2der(17)
	C18:2	110	94	0,158	4,08	50,37-53,49	10	2der(17)
	C18:2 trans	87	83,41	0,0377	2,46	0,06-0,519	10	MSC
	C18:3	195	98,37	0,0599	7,83	5.665-7.515	10	1der(17)+MSC
	C18:3 trans	105	97,01	0,0197	5,79	0.343-0.845	10	1der(17)+MSC
	C20:0	282	91,42	0,0127	3,41	0.283-0.4573	10	1der(17)+SNV
	C20:1	245	62,52	0,0189	1,63	0.132-0.262	7	2der(17)
	C22:0	258	94,97	0,0157	4,46	0,237-0,5122	10	2der(17)
	C24:0	110	85,73	0,0127	2,65	0.04-0.18	7	1der(17)+SNV

Tabela 9.15 Resultados estatísticos relativos ao modelo desenvolvido para a acidez do óleo de Soja Refinado por validação externa.

Soja Refinado							
Parâmetro	Nº de amostras	R ²	RMSECV	RPD	Range	Rank	Pré-tratamento
Acidez (%)	168	33,04	0,00334	1,22	0.021-0.043	8	COE

Em relação aos modelos referentes aos ácidos gordos C14:0, C18:3, C20:0, C20:1 e C22:0 e às absorvâncias a 230 e 270 nm, comparando com a tabela 9.1 do capítulo 9.1, verifica-se que foi possível aumentar a gamas de calibração. No entanto, no modelo referente ao ácido gordo C20:1 perdeu-se alguma precisão. Nos restantes ácidos gordos foi possível aumentar a gama de calibração e a precisão. A tabela seguinte ilustra estes resultados.

Tabela 9.16. Resumo da otimização dos modelos referentes ao óleo de soja refinado.

Soja Refinado					
	Parâmetro	R ²	R ² otimizado	Range	Range otimizado
	K230	96,97	97,4	3.8-8.17	2.64-8.17
	K270	90,16	96,08	1.1-2.8	0.44-2.8
Ácido Gordos (%)	C14:0	76,14	80,54	0.0573-0.08351	0.0573-0.092
	C18:3	97,91	98,37	5.692-7.478	5.665-7.515
	C20:0	86,89	91,42	0.2952-0.4559	0.283-0.4573
	C20:1	73,94	62,52	0.1737-0.262	0.132-0.262
	C22:0	91,05	94,97	0.3445-0.51	0.237-0.5122

Como era de esperar, os modelos referentes à acidez e aos ácidos gordos C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3 trans e C24:0, apresentam melhor capacidade preditiva (valores de R² e RPD superiores) que os modelos globais do fabricante.

Em relação ao modelo referente ao índice de peróxido, o valor de R² sugere que existe uma correlação fraca, no entanto apresenta um erro RMSECV baixo, de aproximadamente 0.08 meqO₂/Kg, mas uma gama muito limitada, visto que o índice de peróxidos pode ir até 20 em alguns casos.

No caso da anisidina, o modelo apresenta valores aceitáveis de R² e RPD (R²> 70 e RPD> 2), um erro RMSECV de aproximadamente 0.13 e um gama adequada, apesar de curta, o que sugere que o modelo tem potencial para ter uma boa capacidade preditiva se forem adicionadas mais amostras à calibração.

O modelo referente ao ácido gordo C18:2 trans apresenta valores aceitáveis de R² e RPD (R²> 70 e RPD> 2), o que sugere que o modelo tem uma boa capacidade preditiva.

9.2.4. Soja de Processo

No caso do óleo de soja de processo, todos os modelos foram desenvolvidos de raiz, pois não existiam modelos específicos para este produto. Foram analisadas 235 amostras.

Das amostras analisadas apenas existia informação relativa à acidez, fósforo e sabão, portanto foram desenvolvidos modelos para estes três parâmetros.

No desenvolvimento dos modelos, foram utilizadas a validação externa e a validação cruzada.

Os melhores resultados obtiveram-se através de validação cruzada.

Na tabela seguinte encontram-se os resultados estatísticos relativos aos modelos obtidos com validação cruzada.

Tabela 9.17. Resultados estatísticos relativos aos modelos desenvolvidos para o óleo de Soja de Processo.

Soja de Processo							
Parâmetro	Nº de amostras	R ²	RMSECV	RPD	Range	Rank	Pré-tratamento
Acidez (%)	107	7,137	0,00364	1,04	0.012-0.029	4	SLS
Fósforo (ppm)	167	75,02	0,931	2	0.2-7.5	9	1der(17)+SLS
Sabão (ppm)	133	39,17	69	1,28	4-443	9	Nenhum

Em relação ao modelo referente ao fósforo, o valor de R² sugere que existe uma correlação, apesar de não muito forte, e apresenta um erro RMSECV de 0.931 ppm. Um erro perto de 1ppm ainda não torna o modelo confiável, dadas as especificações para o fósforo (no máximo 5 ppm para óleos refinados), mas se este erro for diminuído com a adição de mais amostras é possível obter um modelo com boa capacidade preditiva e fiável. Contrariamente, o modelo do sabão apresenta uma correlação muito fraca e um erro demasiado grande.

O modelo da acidez apesar de não sugerir qualquer existência de correlação entre os valores previstos e os valores verdadeiros, apresenta um erro RMSECV bastante baixo.

9.2.5. Colza Crú

No caso do óleo de colza crú, todos os modelos foram desenvolvidos de raiz, dentro da disponibilidade do número de amostras colecionadas, nenhum dos parâmetros dispunha de modelos de predição adequados. Dado o pequeno número de amostras, os modelos foram desenvolvidos através de validação cruzada, os resultados estatísticos relativos a estes modelos encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 9.18. Resultados estatísticos relativos aos modelos desenvolvidos para o óleo de Colza Crú.

Colza Crú								
	Parâmetro	Nº de amostras	R ²	RMSECV	RPD	Range	Rank	Pré-tratamento
Ácidos Gordos (%)	Acidez (%)	34	40,42	0,184	1,3	0.4-1.547	8	1der (21p)
	C14:0	14	88,72	0,000852	2,98	0.05-0.06	10	2der (13p)
	C16:0	14	87,81	0,0752	2,98	4.23-5.187	10	2der (21p)
	C16:1	15	28,07	0,0061	1,18	0.212-0.24	2	1der+SLS (17p)
	C18:0	15	81,01	0,042	2,31	1.491-1.79	10	1der+SLS (13p)
	C18:1	14	90,11	0,109	3,27	61.09-62.47	9	2der (13p)
	C18:2	11	96,74	0,0401	5,54	19.52-20.54	8	Min-Max norm
	C18:3	13	87,78	0,172	2,91	7.714-9.81	9	1der+MSC (13p)
	C18:3 trans	11	67,98	0,00349	1,78	0.055-0.078	9	Nenhum
	C20:0	13	87,95	0,0122	2,88	0.463-0.58	3	SLS
	C20:1	15	78,41	0,111	2,22	0.221-1.212	7	1der+SNV (21p)
	C22:0	15	94,98	0,0124	4,54	0.063-0.32	10	1der+MSC (13p)
	C22:1	12	35,46	0,0173	1,25	0.11-0.195	6	1der (17p)
	C24:0	15	9,996	0,0246	1,06	0.068-0.15	3	1der+SLS (17p)

Os modelos referentes à acidez, ao ácido palmitoleico (C16:1), ácido erúico (C22:1) e o ácido lignocérico (C24:0) apresentam valores abaixo do razoável ($R^2 < 70$ e $RPD < 2$). Apesar de apresentarem valores de erro baixos (RMSECV), os valores de R^2 mostram uma fraca correlação entre os valores previstos e os valores verdadeiros, o que sugere que estes modelos terão fraca capacidade preditiva.

O modelo da forma trans do ácido linolénico (C18:3 trans) apresenta um erro baixo e apresenta alguma correlação apesar de não ser forte, poderá ter alguma capacidade preditiva. O mesmo acontece com o ácido gadoleico (C20:1), apesar de que este apresenta um R^2 maior.

Os restantes modelos, no geral, apresentam valores altos de R^2 e RPD ($R^2 > 80$ e $RPD > 3$) e um erro baixo, o que sugere uma boa capacidade preditiva.

9.3. Modelos Específicos – Azeite

Em relação ao azeite, foram analisadas 81 amostras, com estas amostras foi possível desenvolver novos modelos e otimizar os existentes.

No desenvolvimento dos modelos, foram utilizadas a validação externa e a validação cruzada.

Os melhores resultados obtiveram-se através de validação cruzada.

Os modelos referentes ao índice de peróxidos, aos ácidos gordos C18:3, C20:0, C20:1, C22:0 e C24:0, ao β -Sitosterol e ao total de esteróis, foram desenvolvidos de raiz, pois não foi possível obter informação estatística sobre estes modelos existentes.

Os modelos referentes à acidez, às absorvâncias do UV (K232 e K270), aos ácidos gordos C14:0, C16:0, C16:1, C18:0, C18:1 e C18:2, ao Campesterol, ao Estigmasterol, ao Δ -7-Estigmasterol e ao Eritrodiol+Uvaol, foram desenvolvidos na sequência de um estágio anterior, a estes modelos tentou-se melhorar a sua precisão e/ou aumentar a sua gama de calibração.

Tentou-se ainda, desenvolver um modelo referente ao colesterol pois não existia.

Não foi possível desenvolver modelos para os ácidos gordos C17:0 e C17:1, pois as amostras só tomavam três valores distintos (0.1, 0.2 e 0.3).

Na tabela seguinte encontram-se os resultados estatísticos relativos aos modelos obtidos com validação cruzada.

Tabela 9.19. Resultados estatísticos relativos aos modelos desenvolvidos para o Azeite.

Azeite								
	Parâmetro	Nº de amostras	R ²	RMSECV	RPD	Range	Rank	Pré-tratamento
Ácidos Gordos (%)	Acidez (%)	191	94,32	0,0221	4,2	0.05-0.62	10	1der(17)+MSC
	Peróxido (meqO ₂ /kg)	20	21,96	1,25	1,13	3.2-8.6	6	1der(17)+MSC
	K270	194	98,58	0,0102	8,4	0.08-0.366	10	1der(17)
	K232	226	83,02	0,0665	2,43	1.51-2.19	9	1der(17)+MSC
	C14:0	131	11,4	0,0036	1,06	0.0089-0.02	7	COE
	C16:0	137	92,24	0,374	3,59	9.963-16.9	10	SNV
	C16:1	200	94,75	0,073	4,36	0.632-2.6	7	1der(17)+MSC
	C18:0	151	93,7	0,111	3,98	1.6-3.45	15	1der(17)+SLS
	C18:1	298	97,28	0,575	6,06	59.3-78.65	10	SNV
	C18:2	126	99,56	0,102	15,1	4.6-12.98	10	1der(17)+MSC
	C18:3	79	9,91	0,0499	1,05	0.6-0.8	4	Min-Max norm.
	C20:0	80	96,38	0,000811	5,26	0.37-0.4	11	1der(17)+SNV
	C20:1	149	22,37	0,031	1,14	0.2-0.3262	5	1der(17)+SNV
	C22:0	105	90,02	0,00126	3,17	0.1-0.1155	10	Min-Max norm.
	C24:0	149	3,006	0,0363	1,02	0-0.1	1	SLS

Esteróis (%)	Colesterol	81	-2,212	0,0463	0,989	0-0,2	1	SLS
	Campesterol	148	59,84	0,122	1,58	2.8-3.88	9	MSC
	Estigmasterol	104	67,5	0,0922	1,75	0.6-1.4	4	1der(17)+SNV
	β-Sitosterol	75	35,58	0,275	1,25	93.5-95.6	2	Min-Max norm.
	Δ-7-Estigmasterol	119	16,23	0,0528	1,09	0.19-0.4	5	COE
	Eritrodiol+Uvaol	203	98,67	0,0777	8,69	1.3-3.4	12	1der(17)+MSC
	Esteróis Totais (ppm)	81	32,38	153	1,22	1106-1880	4	2der(17)

Em relação aos modelos referentes à acidez, à absorvância do UV (K232), aos ácidos gordos C16:0, C16:1, C18:0, C18:1 e C18:2 e ao Estigmasterol, comparando com a tabela 9.7. do capítulo 9.1.2, verifica-se que foi possível aumentar a gamas de calibração. No entanto, só nos modelos referentes aos ácidos gordos C18:0 e C18:1 é que não se verificou perda na precisão. A tabela seguinte ilustra estes resultados.

Tabela 9.20. Resumo da otimização dos modelos referentes ao azeite.

Azeite					
	Parâmetro	R²	R² otimizado	Range	Range otimizado
Ácidos Gordos (%)	Acidez (%)	96,94	94,32	0.22-0.57	0.05-0.62
	C14:0	95,54	11,4	0.632-1.835	0.0089-0.02
	C16:0	95,86	92,24	9.963-15.98	9.963-16.9
	C16:1	96,75	94,75	0.6714-2.6	0.632-2.6
	C18:0	92,21	93,7	1.845-3.45	1.6-3.45
	C18:1	96,66	97,28	61.6-78.65	59.3-78.65
	C18:2	99,86	99,56	4.673-12.98	4.6-12.98
Esteróis (%)	Campesterol	92,79	59,84	2.8-3.88	2.8-3.88
	Estigmasterol	92,99	67,5	0.68-1.08	0.6-1.4
	Δ-7-Estigmasterol	36,01	16,23	0.1628-0.45	0.19-0.4
	Eritrodiol+Uvaol	98,71	98,67	1.2-3.4	1.3-3.4
	K232	89,5	83,02	1.52-2.17	1.51-2.19
	K270	99	98,58	0.08-0.366	0.08-0.366

Os modelos referentes ao índice de peróxidos, aos ácidos gordos C18:3, C20:0, C20:1, C22:0 e C24:0, ao β-Sitosterol e ao total de esteróis, apresentam melhor capacidade preditiva (valores de R² e RPD superiores) que os modelos existentes.

Em relação ao modelo referente ao colesterol e ao ácido gordo C18:3, os valores de R² e RPD são muito insatisfatórios, provavelmente devido às amostras apresentarem uma variação de valores muito reduzida para estes parâmetros.

9.4. Análise Estatística dos Modelos

Quando se desenvolve um novo método é necessário provar que ele é apropriado para a utilização pretendida. A este processo chama-se validação.

A norma NP EN ISO/IEC 17025: Requisitos gerais de competência para laboratório de ensaio e calibração, define, no seu requisito 5.4 as metodologias de validação dos métodos de ensaio.

Dependendo do método, para o mesmo ser validado, devem ser estudadas várias características de desempenho (campo de aplicação, veracidade, especificidade, seletividade, exatidão, repetibilidade, precisão intermédia, reprodutibilidade, limites de deteção e quantificação, incerteza, etc). Os termos e definições podem variar consoante o guia utilizado. (41)

Dado a dimensão deste trabalho foi apenas analisada a veracidade (*“Trueness”*) do método ou seja, o quanto os valores obtidos pelo método se aproximam dos valores verdadeiros (ou dos valores que se aceitam como verdadeiros). (36)

A veracidade pode ser testada por comparação dos resultados do método que está a ser validado, com os resultados obtidos com um método padrão ou de referência. Nesta abordagem, deve ser analisada uma série de amostras com diferentes valores do parâmetro a ser estudado, e os resultados são avaliados através de um teste *t-student* emparelhado.

Os testes *t-student* são testes de significância. Neste caso, usou-se o *“Teste T: duas amostras emparelhadas para médias”*, e recorreu-se ao software Microsoft Excel®.

Este teste serve para verificar se a diferença entre os resultados de dois métodos é estatisticamente significativa.

Todos os testes de hipóteses foram efetuados com as seguintes hipóteses:

- $H_0: \mu (\text{NIR}) = \mu (\text{Lab})$
- $H_1: \mu (\text{NIR}) \neq \mu (\text{Lab})$

onde $\mu (\text{NIR})$ é a média dos valores previstos pelo modelo no FT-NIR e $\mu (\text{Lab})$ a média dos valores obtidos pelos métodos de referência para as mesmas amostras.

Testa-se a hipótese nula H_0 , contra a hipótese alternativa H_1 , a primeira diz que os valores do modelo e os valores verdadeiros não diferem, a segunda defende o contrário.

Para decidir se devemos rejeitar a hipótese nula, calcula-se o t crítico bilateral e o t para os dados, se esse t for maior em módulo que o t crítico bilateral, rejeita-se a hipótese nula. (36)

Se o resultado do teste mostrar que se deve rejeitar H_0 ; indica que existem diferenças significativas entre os valores previstos e os valores verdadeiros, logo o modelo não pode ser usado com segurança.

As amostras utilizadas para os testes de *t-student* foram as amostras pertencentes ao grupo 5 (Anexo C); normalmente usa-se uma significância de 0.01 ou 0.001 para garantir que não se comete um erro de tipo 1 (Rejeitar H_0 e H_0 ser verdadeira). No entanto, ao diminuir-se o risco de cometer um erro de tipo 1, aumenta-se o risco de cometer um erro de tipo 2 (Não rejeitar H_0 e H_0 ser falsa). É portanto necessário, alguma ponderação na escolha do valor da significância.

Um método para decidir que caminho tomar na escolha do valor da significância, é analisar as consequências provenientes de cometer erros do tipo 1 e do tipo 2, e decidir qual o erro que é mais aceitável cometer, ou que trás consequências mais leves.

Cometendo um erro de tipo 1 (Rejeitar H_0 e H_0 ser verdadeira), ou seja, concluir que um modelo não é adequado para prever um certo parâmetro quando na verdade ele é, não trás consequências para o laboratório nem para o controle da qualidade.

Cometendo um erro de tipo 2 (Não rejeitar H_0 e H_0 ser falsa), ou seja, concluir que um modelo é adequado para prever um certo parâmetro quando na verdade ele não é, trás consequências para o laboratório e para o controle da qualidade.

Neste trabalho, não é admissível cometer um erro de tipo 2, mas é perfeitamente aceitável cometer um erro de tipo 1, pois se um modelo não for considerado suficientemente robusto para prever um parâmetro, simplesmente não se usa esse modelo e continua-se a utilizar o método de análise de referência para aquele parâmetro. Consequentemente, a esse modelo, serão adicionadas mais amostras, para aumentar a robustez. Portanto, nada de prejudicial advém de se cometer um erro de tipo 1.

Para não cometer um erro de tipo 2, basta não escolher valores muito pequenos de significância.

Foi utilizada, para todos os testes neste trabalho, uma significância de 0.005 (0.5%).

É ainda importante, na utilização deste tipo de testes, ter em consideração a significância prática. Por exemplo, no caso do teor de fósforo de um óleo em ppm, o teste poderia indicar que existem diferenças significativas entre os valores obtidos pelo modelo e os valores obtidos pelo método de referência, mas se essas diferenças forem na ordem dos 0.1 ppm, na prática, o analista pode não considerar uma diferença dessa ordem significativa.

9.4.1. Girassol Crú

Em relação ao óleo de girassol crú, os resultados dos testes *t-student* realizados aos vários modelos, encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 9.21. Resumo dos testes *t-student* realizados aos modelos do óleo de girassol crú.

	Acidez (%)		Fósforo (ppm)		Impurezas (%)		C14:0 (%)		C16:0 (%)	
	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab
Média	1,69	1,73	113,86	103,33	0,13	0,14	0,08	0,08	6,48	6,51
Variância	0,03	0,05	178,19	1090,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Observações	11	11	21	21	21	21	11	11	11	11
t calculado	-1,79		1,79		-0,28		-4,16		-0,97	
t crítico bi-lateral	3,58		3,15		3,15		3,58		3,58	
Rejeita-se H ₀	Não		Não		Não		Sim		Não	
	C16:1 (%)		C18:0 (%)		C18:1 (%)		C18:2 (%)		C18:3 (%)	
	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab
Média	0,12	0,12	3,37	3,38	31,12	31,20	56,99	57,28	0,06	0,06
Variância	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,07	0,13	0,86	0,00	0,00
Observações	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
t calculado	-1,75		-0,34		-2,42		-1,08		-0,96	
t crítico bi-lateral	3,58		3,58		3,58		3,58		3,58	
Rejeita-se H ₀	Não		Não		Não		Não		Não	
	C20:0 (%)		C20:1 (%)		C22:0 (%)		C22:1 (%)		C24:0 (%)	
	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab
Média	0,22	0,23	0,14	0,15	0,62	0,65	0,10	0,10	0,21	0,22
Variância	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Observações	11	11	11	11	11	11	16	16	11,00	11,00
t calculado	-5,98		-5,11		-4,94		1,67		-3,83	
t crítico bi-lateral	3,58		3,58		3,58		3,29		3,58	
Rejeita-se H ₀	Sim		Sim		Sim		Não		Sim	

Apesar dos modelos que apresentaram os piores resultados estatísticos serem os relativos ao fósforo, impurezas e ácidos gordos C18:3 e C22:0, os testes *t-student* mostram que apenas os modelos dos ácidos gordos C14:0, C20:0, C20:1, C22:0 e C24:0 apresentam diferenças estatisticamente significativas entre os valores previstos e os valores verdadeiros.

9.4.2. Soja Crú

Em relação ao óleo de soja crú, os resultados dos testes *t-student* realizados aos vários modelos, encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 9.22 Resumo dos testes *t-student* realizados aos modelos do óleo de soja crú.

	Acidez (%)		Fósforo (ppm)		C14:0 (%)		C16:0 (%)		C16:1 (%)	
	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab
Média	1,56	1,65	255,46	210,42	0,09	0,08	11,35	11,31	0,09	0,09
Variância	0,11	0,17	582,53	611,19	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
Observações	51	51	33	33	34	34	33	33	34	34
t calculado	-3,60		9,25		6,50		1,84		-2,33	
t crítico bi-lateral	2,94		3,01		3,01		3,01		3,01	
Rejeita-se H ₀	Sim		Sim		Sim		Não		Não	
	C18:0 (%)		C18:1 (%)		C18:2 (%)		C18:3 (%)		C18:3 trans (%)	
	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab
Média	3,19	3,32	25,48	25,31	51,78	51,83	6,14	6,05	0,03	0,03
Variância	0,05	0,04	0,59	0,57	0,21	0,24	0,08	0,10	0,00	0,00
Observações	34	34	34	34	34	34	34	34	30	30
t calculado	-7,36		9,59		-3,09		4,18		-5,09	
t crítico bi-lateral	3,01		3,01		3,01		3,01		3,04	
Rejeita-se H ₀	Sim		Sim		Sim		Sim		Sim	
	C20:0 (%)		C20:1 (%)		C22:0 (%)		C24:0 (%)			
	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab		
Média	0,33	0,33	0,24	0,22	0,40	0,40	0,19	0,17		
Variância	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Observações	34	34	34	34	34	34	34	34		
t calculado	0,24		6,59		0,43		4,60			
t crítico bi-lateral	3,01		3,01		3,01		3,01			
Rejeita-se H ₀	Não		Sim		Não		Sim			

Apesar de os modelos que apresentaram os piores resultados estatísticos serem os relativos fósforo e os ácidos gordos C16:0 e C18:3 trans, os testes *t-student* mostram que apenas os modelos relativos aos ácidos gordos C16:0, C16:1, C20:0 e C22:0 não apresentam diferenças estatisticamente significativas entre os valores previstos e os valores verdadeiros.

No entanto, na prática, as diferenças nos outros modelos não são significativas do ponto de vista do controlo da qualidade, exceto para o caso do fósforo.

9.4.3. Soja Refinado

Em relação ao óleo de soja refinado, os resultados dos testes *t-student* realizados aos vários modelos, encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 9.23. Resumo dos testes *t-student* realizados aos modelos do óleo de soja refinado.

	Acidez (%)		Peróxido (meqO2/Kg)		K230		K270		Anisidina	
	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab
Média	0,03	0,04	0,39	0,28	3,60	3,46	1,62	1,03	2,62	1,24
Variância	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,02	0,16	0,07
Observações	47	47	12	12	12	12	12	12	12	12
t calculado	-6,69		4,93		3,00		11,32		8,43	
t crítico bi-lateral	2,95		3,50		3,50		3,50		3,50	
Rejeita-se H ₀	Sim		Sim		Não		Sim		Sim	
	C14:0 (%)		C16:0 (%)		C16:1 (%)		C18:0 (%)		C18:1 (%)	
	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab
Média	0,08	0,08	11,39	11,28	0,08	0,09	3,08	3,33	25,50	25,52
Variância	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	0,01	0,09	0,14
Observações	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
t calculado	1,87		3,99		-18,37		-9,40		-0,61	
t crítico bi-lateral	3,04		3,04		3,04		3,04		3,04	
Rejeita-se H ₀	Não		Sim		Sim		Sim		Não	
	C18:2 (%)		C18:2 trans (%)		C18:3 (%)		C18:3 trans (%)		C20:0 (%)	
	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab
Média	52,04	51,83	0,30	0,21	5,75	5,98	0,75	0,76	0,31	0,33
Variância	0,03	0,04	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00
Observações	30	30	30	30	30	30	30	30	30,00	30,00
t calculado	7,64		5,04		-21,34		-2,99		-6,16	
t crítico bi-lateral	3,04		3,04		3,04		3,04		3,04	
Rejeita-se H ₀	Sim		Sim		Sim		Não		Sim	
	C20:1 (%)		C22:0 (%)		C24:0 (%)					
	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab				
Média	0,24	0,24	0,43	0,40	0,19	0,16				
Variância	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
Observações	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00				
t calculado	-0,49		3,98		8,10					
t crítico bi-lateral	3,04		3,04		3,04					
Rejeita-se H ₀	Não		Sim		Sim					

Apesar de a maioria dos modelos do óleo de soja refinado apresentarem resultados estatísticos satisfatórios, os testes *t-student* mostram que apenas os modelos relativos ao K230 e aos ácidos

gordos C14:0, C18:1, C18:3 trans e C20:1 não apresentam diferenças estatisticamente significativas entre os valores previstos e os valores verdadeiros.

Na prática, as diferenças nos outros modelos podem não ser significativas do ponto de vista do controle da qualidade, exceto para o caso do K270 e do índice de anisidina.

9.4.4. Soja de Processo

Em relação ao óleo de soja de processo, os resultados dos testes *t-student* realizados aos vários modelos, encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 9.24. Resumo dos testes t-student realizados aos modelos do óleo de soja de processo.

	Acidez		Fósforo		Sabão	
	<i>NIR</i>	<i>Lab</i>	<i>NIR</i>	<i>Lab</i>	<i>NIR</i>	<i>Lab</i>
Média	0,02	0,03	2,37	1,02	84,50	160,74
Variância	0,00	0,00	9,54	1,60	6350,61	14117,28
Observações	35	35	69	69	47	47
t calculado	-4,38		4,38		-8,51	
t crítico bi-lateral	3,00		2,90		2,95	
Rejeita-se H ₀	Sim		Sim		Sim	

Como foi verificado anteriormente, nenhum dos modelos apresentou resultados estatísticos satisfatórios, pelo teste *t-student*. Confirma-se que o modelo apresenta diferenças estatisticamente significativas entre os valores previstos e os valores verdadeiros.

Na prática, para o caso da acidez as diferenças não são significativas do ponto de vista do controle da qualidade.

9.4.5. Colza Crú

Em relação ao óleo de colza crú, os resultados dos testes *t-student* realizados aos vários modelos, encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 9.25. Resumo dos testes *t-student* realizados aos modelos do óleo de colza crú.

	Acidez (%)		C14:0 (%)		C16:0 (%)		C16:1 (%)		C18:0 (%)	
	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab
Média	1,27	0,90	0,05	0,05	4,59	4,36	0,22	0,22	1,60	1,70
Variância	0,0362	0,0919	4,99E-06	1,80E-05	0,0026	0,1025	6,10E-06	0,0001	0,0021	0,0097
Observações	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
t calculado	3,44		5,05		2,96		2,90		-3,22	
t crítico bi-lateral	3,20		3,20		3,20		3,20		3,20	
Rejeita-se H ₀	Sim		Sim		Não		Não		Sim	
	C18:1 (%)		C18:2 (%)		C18:3 (%)		C18:3 trans (%)		C20:0 (%)	
	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab
Média	61,76	62,42	19,76	19,48	8,55	8,94	0,07	0,09	0,49	0,55
Variância	0,0342	0,0380	0,0059	0,1121	0,0619	0,2107	3,02E-05	0,0001	0,0029	0,0016
Observações	19	19	19	19	19	19	16	16	19	19
t calculado	-8,93		3,20		-2,74		-10,43		-2,99	
t crítico bi-lateral	3,20		3,20		3,20		3,29		3,20	
Rejeita-se H ₀	Sim		Sim		Não		Sim		Não	
	C20:1 (%)		C22:0 (%)		C22:1 (%)		C24:0 (%)			
	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab		
Média	1,20	1,18	0,27	0,29	0,20	0,10	0,11	0,16		
Variância	0,0017	0,0008	0,0008	0,0004	0,0058	0,0053	0,0002	0,0009		
Observações	19	19	19	19	3	3	19	19		
t calculado	1,42		-1,60		1,14		-7,62			
t crítico bi-lateral	3,20		3,20		14,09		3,20			
Rejeita-se H ₀	Não		Não		Não		Sim			

Apesar de a maioria dos modelos do óleo de colza crú apresentarem resultados estatísticos satisfatórios, os testes *t-student* mostram que apenas os modelos dos ácidos gordos C16:0, C16:1, C18:3, C20:0, C20:1, C22:0 e C22:1 não apresentam diferenças estatisticamente significativas entre os valores previstos e os valores verdadeiros. O C22:1 foi apenas testado com 3 amostras, o que significa que os resultados do teste são pouco confiáveis.

Uma razão para os resultados relativos ao óleo de colza crú, no geral, não apresentarem robustez, poderá dever-se ao facto de ter sido utilizado um número reduzido de amostras na construção dos modelos (apenas cerca de 15 amostras).

9.4.6. Azeite

Em relação ao azeite, os resultados dos testes *t-student* realizados aos vários modelos, encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 9.26. Resumo dos testes *t-student* realizados aos modelos do azeite.

	Acidez		Peróxido (meqO ₂ /Kg)		E270		E232	
	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab
Média	0,24	0,24	6,66	7,25	0,18	0,17	1,65	1,85
Variância	0,00	0,00	1,83	4,83	0,00	0,01	0,02	0,04
Observações	38	38	38	38	38	38	38	38
t calculado	-0,01		-1,44		1,06		-7,45	
t crítico bi-lateral	2,99		2,99		2,99		2,99	
Rejeita-se H ₀	Não		Não		Não		Sim	
	C14:0 (%)		C16:0 (%)		C16:1 (%)		C18:0 (%)	
	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab
Média	0,01	0,01	11,54	11,85	0,99	1,03	2,94	2,83
Variância	0,00	0,00	1,79	2,12	0,05	0,06	0,24	0,20
Observações	38	38	38	38	38	38	38	38
t calculado	-1,41		-2,56		-1,95		2,88	
t crítico bi-lateral	2,99		2,99		2,99		2,99	
Rejeita-se H ₀	Não		Não		Não		Não	
	C18:1 (%)		C18:2 (%)		C18:3 (%)		C20:0 (%)	
	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab
Média	75,36	75,37	6,90	6,96	0,69	0,71	0,40	0,39
Variância	7,65	7,62	2,44	2,48	0,00	0,00	0,00	0,00
Observações	38	38	38	38	38	38	38	38
t calculado	-0,10		-0,76		-2,17		0,81	
t crítico bi-lateral	2,99		2,99		2,99		2,99	
Rejeita-se H ₀	Não		Não		Não		Não	
	C20:1 (%)		C22:0 (%)		C24:0 (%)		Colesterol (%)	
	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab
Média	0,27	0,27	0,10	0,10	0,07	0,05	0,11	0,11
Variância	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Observações	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00
t calculado	0,63		-0,54		2,85		-0,75	
t crítico bi-lateral	2,99		2,99		2,99		2,99	
Rejeita-se H ₀	Não		Não		Não		Não	
	Campesterol (%)		Estigmasterol (%)		β-Sitosterol (%)		Δ-7-Estigmasterol (%)	
	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab	NIR	Lab
Média	3,17	3,12	0,80	0,88	94,85	94,57	0,29	0,32
Variância	0,02	0,08	0,02	0,03	0,05	0,29	0,00	0,00

Observações	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00
t calculado	1,46		-3,28		3,49		-2,37	
t crítico bi-lateral	2,99		2,99		2,99		2,99	
Rejeita-se H ₀	Não		Sim		Sim		Não	
	Eritrodiol+Uvaol (%)		Esterois Total (ppm)					
	<i>NIR</i>	<i>Lab</i>	<i>NIR</i>	<i>Lab</i>				
Média	2,32	2,27	1400,35	1383,66				
Variância	0,21	0,40	9013,18	22484,77				
Observações	38,00	38,00	38,00	38,00				
t calculado	0,93		0,74					
t crítico bi-lateral	2,99		2,99					
Rejeita-se H ₀	Não		Não					

Apesar de mais de metade dos modelos do azeite apresentar resultados estatísticos satisfatórios, os testes *t-student* mostram que apenas os modelos da absorvância a 232 nm, do estigmasterol e do β -Sitosterol apresentam diferenças estatisticamente significativas entre os valores previstos e os valores verdadeiros.

9.4.7. Erro Médio

Para verificar se na prática, as diferenças entre os valores previstos pelos modelos e os valores obtidos pelos métodos de referência são significativas, foi calculado o erro médio, com as amostras utilizadas nos testes *t-student*. O resumo dos resultados obtidos para os óleos vegetais, encontra-se na tabela seguinte.

Tabela 9.27. Resumo dos erros médios para os vários parâmetros do óleo de girassol cru.

	Girassol Crú	
	Parâmetro	Erro
	Acidez (%)	0,099
	Fósforo (ppm)	28,326
	Impurezas (%)	0,051
Ácidos Gordos (%)	C14:0	0,003
	C16:0	0,119
	C16:1	0,006
	C18:0	0,046
	C18:1	0,134
	C18:2	0,901
	C18:3	0,023
	C20:0	0,011
	C20:1	0,008
	C22:0	0,046
	C22:1	0,005
	C24:0	0,017

Tabela 9.28. Resumo dos erros médios para os vários parâmetros do óleo de soja cru.

	Soja Crú	
	Parâmetro	Erro
	Acidez (%)	0,179
	Fósforo (ppm)	52,789
Ácidos Gordos (%)	C14:0	0,002
	C16:0	0,135
	C16:1	0,005
	C18:0	0,160
	C18:1	0,197
	C18:2	0,113
	C18:3	0,150
	C18:3 trans	0,002
	C20:0	0,014
	C20:1	0,017
	C22:0	0,027

	C24:0	0,030
--	--------------	-------

Tabela 9.29. Resumo dos erros médios para os vários parâmetros do óleo de soja de processo.

Soja Processo	
Parâmetro	Erro
Acidez (%)	0,015
Fósforo (ppm)	2,879
Sabão (ppm)	97,479

Tabela 9.30. Resumo dos erros médios para os vários parâmetros do óleo de soja de refinado.

	Soja Refinado	
	Parâmetro	Erro
	Acidez (%)	0,007
	Peróxido (meqO₂/Kg)	0,129
	K230	0,206
	K270	0,613
	Anisidina	1,479
Ácidos Gordos (%)	C14:0	0,002
	C16:0	0,186
	C16:1	0,010
	C18:0	0,288
	C18:1	0,214
	C18:2	0,256
	C18:2 trans)	0,120
	C18:3	0,236
	C18:3 trans	0,025
	C20:0	0,021
	C20:1	0,010
	C22:0	0,040
	C24:0	0,039

Tabela 9.31. Resumo dos erros médios para os vários parâmetros do óleo de colza crú.

	Colza Crú	
	Parâmetro	Erro
	Acidez (%)	0,578
Ácidos Gordos (%)	C14:0	0,004
	C16:0	0,409
	C16:1	0,009
	C18:0	0,167
	C18:1	0,727
	C18:2	0,469
	C18:3	0,723
	C18:3 trans	0,018
	C20:0	0,107
	C20:1	0,048
	C22:0	0,047
	C22:1	0,155
	C24:0	0,067

No caso do azeite, os resultados obtidos encontra-se na tabela seguinte.

Tabela 9.32. Resumo dos erros médios para os vários parâmetros do azeite.

	Azeite	
	Parâmetro	Erro
	Acidez (%)	0,032
	Peróxido (meqO₂/Kg)	2,564
	K270	0,037
	K232	0,255
Ácidos Gordos (%)	C14:0	0,014
	C16:0	0,783
	C16:1	0,117
	C18:0	0,243
	C18:1	0,804
	C18:2	0,527
	C18:3	0,062
	C20:0	0,058
	C20:1	0,046
	C22:0	0,016
Esteróis (%)	C24:0	0,055
	Colesterol	0,058
	Campesterol	0,228
	Estigmasterol	0,166
	B-Sitoesterol	0,571
	D-7-Estigmasterol	0,065
	Eritrodiol+Uvaol	0,350
	Esteróis Totais (ppm)	139,070

10. Conclusões

Tendo em conta todos os resultados obtidos, conclui-se que a metodologia FT-NIR permite o desenvolvimento de modelos de calibração com capacidade para determinar quantitativamente as propriedades físico-químicas dos óleos vegetais e dos azeites, mais especificamente os óleos de soja, girassol, colza e o azeite virgem extra. No geral, é possível a determinação da acidez, das absorvâncias no UV e a composição dos triacilglicerídeos com uma boa precisão.

Relativamente à validação dos modelos, no caso de ser utilizada a validação externa, se o número de amostras disponível for reduzido, obtém-se uma precisão mais baixa.

Logo, é necessário utilizar uma validação cruzada para se obter uma boa precisão no modelo. Este tipo de validação apresenta a desvantagem de consumir muito mais tempo computacional do que a validação externa.

Neste trabalho utilizaram-se ambos os tipos de validação, e como era de esperar, os modelos obtidos por validação cruzada apresentaram os melhores resultados.

Nos modelos desenvolvidos para os diferentes grupos de amostras, conclui-se que na sua maioria dos casos se consegue determinar os parâmetros com a precisão necessária.

Os modelos que apresentam mais problemas são os relativos à acidez nos óleos brutos (colza, girassol e soja), às impurezas no girassol cru, ao sabão na soja de processo, ao fósforo nos vários óleos, à anisidina e ao índice de peróxidos na soja refinada.

Os modelos do óleo de colza cru necessitam de um maior número de amostras para poderem ganhar robustez. No caso do óleo de soja de processo, como as amostras são de diferentes etapas do processo de refinação, necessitam de ser subdivididas em vários grupos específicos para aumentar a semelhança entre as amostras. Consequentemente, é necessário um maior número de amostras. No caso do azeite, os modelos que apresentam maiores problemas, são os ácidos gordos C17:0, C17:1 e C18:3, e o colesterol, pois a variação dos valores das amostras utilizadas é muito reduzida.

Em relação aos pré-tratamentos estatísticos aplicados aos espectros, conclui-se que ajudam a remover interferências e melhoram significativamente a precisão dos modelos. Os algoritmos mais utilizados foram a primeira e segunda derivada.

As gamas de calibração dos modelos desenvolvidos têm um intervalo aceitável, mas é necessário que sejam o mais alargadas possível, para que seja possível detetar com precisão amostras que apresentem valores fora das especificações. No entanto, os processos industriais estão muito otimizados atualmente, o que dificulta a obtenção desse tipo de amostras.

No que diz respeito aos "*Ranks*" utilizados nos modelos, a maioria dos modelos utilizou "*Ranks*" entre 9 e 10. Em nenhum dos modelos foi utilizado um "*Rank*" superior a 10 (exceto no caso do azeite), de modo a evitar *overfitting* (introdução de informação em excesso no modelo) e a diminuir o tempo computacional.

A metodologia FT-NIR, contrariamente aos métodos de referência, reduz em muito a probabilidade do operador cometer erros, pois o procedimento é muito simples. Para além disso, consegue determinar vários parâmetros em simultâneo rápida e eficazmente, com custos bastante reduzidos. Em contrapartida, a sua calibração e manutenção é um processo complexo e o preço dos equipamentos é elevado.

Em relação ao equipamento e *software* da *Bruker*, é uma grande mais-valia, sendo especialmente direcionado para análise multivariável através de espectros, conseguindo lidar com um elevado número de espectros, e dando a possibilidade de estudar vários parâmetros e produtos em simultâneo. Para além disso, incorpora um grande número de algoritmos ligados à quimiometria e possui ainda outras funcionalidades úteis na química analítica, no laboratório e na indústria.

Os modelos desenvolvidos permitem controlar os óleos de soja, girassol e colza crus, na receção antes de entrarem no processo, e no produto final, no caso do óleo de soja refinado, permitindo assim acompanhar todo o processo de fabrico, sem recorrer exaustivamente aos métodos de análise de referência, que consomem mais tempo e recursos.

No entanto, os métodos de análise de referência são indispensáveis no laboratório, pois pode ser requerida a sua utilização pelo cliente, ou mesmo por legislação, e são fundamentais para efetuar a manutenção da metodologia FT-NIR, pois é necessário controlar os resultados ao longo do tempo. Os métodos de análise de referência, são também necessários para continuar a atualizar os modelos de calibração, com novas gamas de calibração e para calibração de novos produtos.

10.1. Perspetivas Futuras

Em relação aos produtos, é ainda possível, em trabalhos futuros:

- Melhorar os modelos do óleo de colza crú, com maior número de amostras para obter resultados satisfatórios.
- Estudar a possibilidade de desenvolver modelos específicos para o óleo de colza refinado e de processo, ou em alternativa, desenvolver um modelo para todos os tipos de óleo de colza, dada a disponibilidade de amostras ser reduzida. É importante que o modelo desenvolvido para o ácido erúico (C22:1) seja capaz de detetar amostras com teor superior a 2% (acima deste valor passa o limite para ser considerado óleo de colza de baixo teor em ácido erúico, máximo para consumo humano).
- Continuar a melhorar os modelos da acidez nos óleos brutos (colza, girassol e soja), as impurezas no girassol crú, o sabão na soja de processo, o fósforo nos vários óleos, a anisidina e o índice de peróxidos na soja refinada, pois ainda não apresentam uma robustez adequada.
- Continuar a alargar a gama de calibração dos modelos robustos, de modo a que possam detetar com precisão amostras fora das especificações.
- No caso do óleo de girassol crú, para além do óleo de girassol normal, existem o óleo de girassol alto oleico e médio oleico. Podem desenvolver-se modelos específicos para esses tipos de óleo de girassol, ou, em alternativa (se o número de amostras for muito reduzido), incluir essas amostras nos modelos para óleo de girassol normal, de modo a que sejam capazes de analisar amostras dos outros tipos de óleo de girassol.
- Desenvolver um modelo para a humidade, tendo em atenção que é necessário adquirir o espectro imediatamente após a medição pelo método de referência.
- Adicionar mais amostras de azeite com maior variação dos valores dos ácidos gordos C17:0, C17:1, C18:3, e do colesterol, para ser possível desenvolver um modelo fiável.

A atualização e melhoria dos modelos, inserindo novas amostras, implica que se tenha de realizar uma nova calibração, o que consome muito tempo computacional usando a validação cruzada. Com um número suficientemente grande de amostras, é possível utilizar a validação externa, que consome um tempo computacional mais curto.

É possível também fazer um estudo da influência do "Rank" na robustez dos modelos, para determinar qual o intervalo de valores desta variável que permite obter modelos precisos, sem cometer *underfitting* nem *overfitting*.

ESTA PÁGINA FOI DEIXADA EM BRANCO PROPOSITADAMENTE.

11. Bibliografia

1. <http://www.sovenagroup.com/pt>. [Online]
2. Dos Santos, Sandra. *Reconversão De Uma Unidade De Pré-Tratamento De Óleos Para Biodiesel*. s.l. : Universidade de Aveiro, 2012.
3. Dorsa, Renato. *Teconologia de Óleos Vegetais*. s.l. : Campinas Ideal, 2004.
4. Codex Stan 210-1999, Codex Alimentarius. *Norma del Codex Para Aceites Vegetais Especificados*. 2013.
5. Gunstone, Frank D. *Vegetable Oils In Food Technology: Composition, Properties, and Uses*. s.l. : Blackwell Publishing, CRC Press, 2002.
6. O'Brien, Richard D. *Fat and oils : Formulating and Processing for Applications*. s.l. : CRC Press, 2009.
7. <http://www.ebah.com.br/content/ABAAeoNsAK/oleo-milho>. [Online]
8. <http://www.casadoazeite.pt/Azeite/Como-se-produz>. [Online]
9. Wiley-VCH. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2005.
10. <http://www.oliveoilsource.com/page/chemical-characteristics>. [Online]
11. Pedrosa, Sandra Sofia Simões. *Análise dos componentes do Azeite utilizando Métodos Quimiométricos*. s.l. : Universidade de Aveiro, 2010.
12. Welfare, Food Safety And Standards Authority Of India Ministry Of Health And Family. *Manual Of Methods Of Analysis Of Foods: Oils And Fats*. New Delthi : Government Of India, 2012.
13. *Produccion, Analisis y Control de Calidad de Aceites y Grasas Comestibles*. Madrid : AMV Edições, 1988.
14. ISO 660:2009 - Animal and vegetable fats and oils -- Determination of acid value and acidity.
15. ISO 3960:2007 - Animal and vegetable fats and oils -- Determination of peroxide value -- Iodometric (visual) endpoint determination.
16. Semb, Thea Norveel. *Analytical Methods for Determination of the Oxidative Status in Oils*. s.l. : Norwegian University of Science and Technology, 2012.
17. ISO 6885:2006 - Animal and vegetable fats and oils -- Determination of anisidine value.
18. ISO 3961:2013 - Animal and vegetable fats and oils -- Determination of iodine value.
19. Mendes, Sónia Marta da Costa. *Controlo De Qualidade De Óleos De Fritura Em Restauração Colectiva, Validação do plano HACCP*. s.l. : Faculdade de Farmácia-Universidade do Porto, 2006.

20. Qualidade, Instituto Português da. NP-1644 - Gorduras e óleos comestíveis. Contaminantes. Determinação do sabão. 1988.
21. ISO 5508:1990 - Animal and vegetable fats and oils -- Analysis by gas chromatography of methyl esters of fatty acids.
22. Regulamento (CE) N.º 2568/91.
23. CODEX STAN 33-1981(2013). *CODEX STANDARD FOR OLIVE OILS AND OLIVE POMACE OILS*.
24.
http://coolcosmos.ipac.caltech.edu/cosmic_classroom/classroom_activities/herschel_bio.html. [Online] [Citação: 14 de Julho de 2014.]
25. Bruker. Tutorial FTIR. *Parte Integrante do Software Opus*.
26. Santos, M.N. Berberan e. IST-UTL. [Online] Março de 2014. [Citação: 14 de Julho de 2014.] web.ist.utl.pt/berberan/PQF/Introducao%20a%20Espectroscopia.pdf.
27. Stuart, Barbara. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. s.l. : Wiley.
28. Online edition for students of organic chemistry lab courses at the University of Colorado, Boulder, Dept of Chem and Biochem. (2002). [Online]
<http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/irtutor/IRtheory.pdf>.
29. Smith, Brian C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 2nd Edition*. s.l. : CRC Press, 2011.
30. Jyrki Kauppinen, Jari Partanen. *Fourier Transforms in Spectroscopy*. s.l. : Wiley-VCH, 2001.
31. BRUKER. [Online] <http://www.bruker.com/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/ft-nir/mpa/overview.html>.
32. Santos, Luís. <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/3779573924302/IV2010.pdf>. *Técnico Lisboa*. [Online]
33. Otto, Matthias. *Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*. s.l. : Wiley-VCH, 2007.
34. Wold, Svante. Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it? *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 30 (1995) 109-115.
35. Brereton, Richard G. *Applied Chemometrics for Scientists*. s.l. : John Wiley & Sons Ltd, 2007.
36. Miller, James N. e Miller, Jane C. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. s.l. : Pearson, 2010.
37. Bruker Optic GmbH Germany. *OPUS Reference Manual*. 2011.
38. Almeida, Filipa Margarida Neves. Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR) na Caracterização de Farinhas para Alimentação Pueril. s.l. : IST-UTL, 2009.

39. Bruker Optic GmbH Germany. *MPA User Manual*. 2011.
40. <http://soil-research.com/sr/?p=67>. [Online]
41. IPAC. *Guia para a Aplicação da NP EN ISO/IEC 17025*.
42. Gunstone, Frank D., Harwood, John L. e Dijkstra, Albert J. *The Lipid Handbook*. s.l. : CRC Press, 2007.
43. Opus BRUKER. [Online] <http://www.bruker.com/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/opus-software/basic.html>.
44. <http://www.caom.pt/coop/o-azeite/beneficios.html>. [Online]
45. http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=52083. [Online]
46. AOCS Official Method Cd 18-90 - p-Anisidine Value.
47. Regulamento (UE) N.o 696/2014 da COMISSÃO de 24 de junho de 2014.

ESTA PÁGINA FOI DEIXADA EM BRANCO PROPOSITADAMENTE.

12. Anexos

12.1. Anexo A: Amostras

12.1.1. Cronologia das Amostras

As amostras de óleos vegetais, analisadas na *Sovena Oilseeds Portugal*, foram divididas em 4 grupos, numerados de 1 a 4, e foram analisadas com o equipamento FT-NIR pela seguinte ordem:

- Grupo 1: Fevereiro.
- Grupo 2: Março.
- Grupo 3: Abril.
- Grupo 4: Maio.

Os espectros das amostras do grupo 1 e 2 foram adquiridos no período de 24 a 31 de Março de 2014, as amostras do grupo 3, de 30 de Abril de 2014 a 2 de Maio de 2014, e as amostras do grupo 4, de 28 de Maio de 2014 a 2 de Junho de 2014.

A tabela seguinte mostra a ordem pela qual foram adquiridos os espectros das amostras.

Tabela 12.1. Ordem cronológica das amostras colecionadas para o desenvolvimento de modelos.

Grupo	Amostra	Ordem	Óleo	Grupo	Amostra	Ordem	Óleo	Grupo	Amostra	Ordem	Óleo	Grupo	Amostra	Ordem	Óleo
1	SP2449	1	SP	2	SR1628	200	SR	2	CC249	399	CC	4	GC925	598	GC
1	SP2444	2	SP	2	SR1638	201	SR	2	CC253	400	CC	4	GC939	599	GC
1	SP2437	3	SP	2	SR1620	202	SR	2	CC248	401	CC	4	GC947	600	GC
1	SP2430	4	SP	2	SR1643	203	SR	2	CC252	402	CC	4	GC917	601	GC
1	SP2431	5	SP	2	SR1621	204	SR	2	CC250	403	CC	4	GC940	602	GC
1	SP2451	6	SP	2	SR1618	205	SR	2	CC251	404	CC	4	GC934	603	GC
1	SP2435	7	SP	2	SR1642	206	SR	2	CC245	405	CC	4	GC952	604	GC
1	SP2440	8	SP	2	SR1610	207	SR	2	CC246	406	CC	4	GC929	605	GC
1	SP2436	9	SP	2	SR1629	208	SR	3	CC254	407	CC	4	GC954	606	GC
1	SP2445	10	SP	2	SR1644	209	SR	3	CC255	408	CC	4	GC922	607	GC
1	SP2432	11	SP	2	SR1633	210	SR	3	CC79	409	CC	4	GC935	608	GC
1	SP2443	12	SP	2	SR1651	211	SR	3	CC80	410	CC	4	GC944	609	GC
1	SP2422	13	SP	2	SR1612	212	SR	3	SR1655	411	SR	4	GC930	610	GC
1	SP2450	14	SP	2	SR1641	213	SR	3	SR1664	412	SR	4	GC921	611	GC
1	SP2442	15	SP	2	SR1637	214	SR	3	SR1670	413	SR	4	GC928	612	GC
1	SP2428	16	SP	2	SR1617	215	SR	3	SR1672	414	SR	4	GC945	613	GC
1	SP2433	17	SP	2	SR1631	216	SR	3	SR1681	415	SR	4	GC913	614	GC
1	SP2429	18	SP	2	SR1624	217	SR	3	SR1688	416	SR	4	GC936	615	GC
1	SP2447	19	SP	2	SR1645	218	SR	3	SR1691	417	SR	4	GC932	616	GC
1	SP2441	20	SP	2	SR1635	219	SR	3	SR1693	418	SR	4	GC949	617	GC
1	SP2446	21	SP	2	SR1606	220	SR	3	SR1659	419	SR	4	GC951	618	GC
1	SP2414	22	SP	2	SR1634	221	SR	3	SR1665	420	SR	4	GC943	619	GC
1	SP2403	23	SP	2	SR1623	222	SR	3	SR1656	421	SR	4	GC933	620	GC
1	SP2405	24	SP	2	SR1639	223	SR	3	SR1679	422	SR	4	GC923	621	GC
1	SP2438	25	SP	2	SR1640	224	SR	3	SR1686	423	SR	4	GC941	622	GC
1	SP2396	26	SP	2	SR1649	225	SR	3	SR1661	424	SR	4	GC916	623	GC
1	SP2392	27	SP	2	SR1647	226	SR	3	SR1680	425	SR	4	GC915	624	GC
1	SP2400	28	SP	2	SR1611	227	SR	3	SR1687	426	SR	4	GC937	625	GC
1	SP2408	29	SP	2	SR1630	228	SR	3	SR1662	427	SR	4	GC914	626	GC
1	SP2415	30	SP	2	SR1616	229	SR	3	SR1667	428	SR	4	GC927	627	GC
1	SP2389	31	SP	2	SR1627	230	SR	3	SR1684	429	SR	4	GC924	628	GC
1	SP2412	32	SP	2	SR1607	231	SR	3	SR1663	430	SR	4	SC1745	629	SC
1	SP2384	33	SP	2	SR1632	232	SR	3	SR1669	431	SR	4	SC1750	630	SC
1	SP2419	34	SP	2	SR1652	233	SR	3	SR1671	432	SR	4	SC1772	631	SC

1	SP2398	35	SP	2	SR1653	234	SR	3	SR1677	433	SR	4	SC1744	632	SC
1	SP2385	36	SP	2	SR1648	235	SR	3	SR1654	434	SR	4	SC1761	633	SC
1	SP2391	37	SP	2	SR1609	236	SR	3	SR1666	435	SR	4	SC1751	634	SC
1	SP2393	38	SP	2	SR1650	237	SR	3	SR1675	436	SR	4	SC1752	635	SC
1	SP2409	39	SP	2	SP2487	238	SP	3	SR1657	437	SR	4	SC1748	636	SC
1	SP2401	40	SP	2	SP2503	239	SP	3	SR1685	438	SR	4	SC1799	637	SC
1	SP2448	41	SP	2	SP2507	240	SP	3	SR1689	439	SR	4	SC1749	638	SC
1	SP2387	42	SP	2	SP2458	241	SP	3	SR1676	440	SR	4	SC1717	639	SC
1	SP2434	43	SP	2	SP2488	242	SP	3	SR1660	441	SR	4	SC1762	640	SC
1	SP2402	44	SP	2	SP2468	243	SP	3	SR1668	442	SR	4	SC1800	641	SC
1	SP2394	45	SP	2	SP2478	244	SP	3	SR1678	443	SR	4	SC1760	642	SC
1	SP2420	46	SP	2	SP2513	245	SP	3	SR1690	444	SR	4	SC1746	643	SC
1	SP2417	47	SP	2	SP2482	246	SP	3	SR1658	445	SR	4	SC1743	644	SC
1	SP2411	48	SP	2	SP2506	247	SP	3	SR1673	446	SR	4	SC1780	645	SC
1	SP2413	49	SP	2	SP2454	248	SP	3	SR1674	447	SR	4	SC1766	646	SC
1	SP2423	50	SP	2	SP2467	249	SP	3	SR1692	448	SR	4	SC1767	647	SC
1	SP2421	51	SP	2	SP2490	250	SP	3	SR1683	449	SR	4	SC1753	648	SC
1	SP2427	52	SP	2	SP2457	251	SP	3	SR1682	450	SR	4	SC1786	649	SC
1	SP2429	53	SP	2	SP2473	252	SP	3	SP2531	451	SP	4	SC1756	650	SC
1	SP2424	54	SP	2	SP2496	253	SP	3	SP2533	452	SP	4	SC1776	651	SC
1	SP2425	55	SP	2	SP2511	254	SP	3	SP2534	453	SP	4	SC1764	652	SC
1	SP2404	56	SP	2	SP2465	255	SP	3	SP2540	454	SP	4	SC1755	653	SC
1	SP2395	57	SP	2	SP2469	256	SP	3	SP2529	455	SP	4	SC1782	654	SC
1	SP2386	58	SP	2	SP1638	257	SP	3	SP2549	456	SP	4	SC1757	655	SC
1	SP2406	59	SP	2	SP2492	258	SP	3	SP2538	457	SP	4	SC1754	656	SC
1	SP2390	60	SP	2	SP2483	259	SP	3	SP2532	458	SP	4	SC1774	657	SC
1	SP2399	61	SP	2	SP2485	260	SP	3	SP2517	459	SP	4	SC1758	658	SC
1	SP2397	62	SP	2	SP2461	261	SP	3	SP2547	460	SP	4	SC1784	659	SC
1	SP2439	63	SP	2	SP2470	262	SP	3	SP2526	461	SP	4	SC1792	660	SC
1	SP2388	64	SP	2	SP2497	263	SP	3	SP2543	462	SP	4	SC1783	661	SC
1	SP2418	65	SP	2	SP2512	264	SP	3	SP2522	463	SP	4	SC1722	662	SC
1	SP2416	66	SP	2	SP2480	265	SP	3	SP2542	464	SP	4	SC1765	663	SC
1	SP2407	67	SP	2	SP2489	266	SP	3	SP2535	465	SP	4	SC1763	664	SC
1	SC1629	68	SC	2	SP2498	267	SP	3	SP2537	466	SP	4	SC1793	665	SC
1	SC1590	69	SC	2	SP2477	268	SP	3	SP2546	467	SP	4	SC1771	666	SC
1	SC1612	70	SC	2	SP2505	269	SP	3	SP2518	468	SP	4	SC1801	667	SC
1	SC1620	71	SC	2	SP2471	270	SP	3	SP2524	469	SP	4	SC1785	668	SC
1	SC1628	72	SC	2	SP2453	271	SP	3	SP2548	470	SP	4	SC1789	669	SC
1	SC1617	73	SC	2	SP2508	272	SP	3	SP2551	471	SP	4	SC1770	670	SC
1	SC1586	74	SC	2	SP2462	273	SP	3	SP2536	472	SP	4	SC1779	671	SC
1	SC1615	75	SC	2	SP2493	274	SP	3	SP2555	473	SP	4	SC1791	672	SC
1	SC1619	76	SC	2	SP2476	275	SP	3	SP2541	474	SP	4	SC1795	673	SC
1	SC1625	77	SC	2	SP2495	276	SP	3	SP2519	475	SP	4	SC1775	674	SC
1	SC1623	78	SC	2	SP2509	277	SP	3	SP2520	476	SP	4	SC1769	675	SC
1	SC1626	79	SC	2	SP2501	278	SP	3	SP2527	477	SP	4	SC1788	676	SC
1	SC1610	80	SC	2	SP2459	279	SP	3	SP2528	478	SP	4	SC1778	677	SC
1	SC1616	81	SC	2	SP2464	280	SP	3	SP2530	479	SP	4	SC1794	678	SC
1	SC1583	82	SC	2	SP2452	281	SP	3	SP2553	480	SP	4	SC1798	679	SC
1	SC1606	83	SC	2	SP2514	282	SP	3	SP2544	481	SP	4	SC1796	680	SC
1	SC1588	84	SC	2	SP2463	283	SP	3	SP2523	482	SP	4	SC1777	681	SC
1	SC1589	85	SC	2	SP2502	284	SP	3	SP2550	483	SP	4	SC1787	682	SC
1	SC1605	86	SC	2	SP2472	285	SP	3	SP2554	484	SP	4	SC1797	683	SC
1	SC1613	87	SC	2	SP2455	286	SP	3	SP2516	485	SP	4	SC1768	684	SC
1	SC1609	88	SC	2	SP2475	287	SP	3	SP2525	486	SP	4	SC1759	685	SC
1	SC1614	89	SC	2	SP2494	288	SP	3	SP2552	487	SP	4	SC1790	686	SC
1	SC1598	90	SC	2	SP2491	289	SP	3	SP2539	488	SP	4	SC1773	687	SC
1	SC1601	91	SC	2	SP2484	290	SP	3	SP2521	489	SP	4	SP2561	688	SP
1	SC1585	92	SC	2	SP2500	291	SP	3	SC1701	490	SC	4	SP2591	689	SP
1	SC1593	93	SC	2	SP2479	292	SP	3	SC1692	491	SC	4	SP2578	690	SP
1	SC1618	94	SC	2	SP2515	293	SP	3	SC1711	492	SC	4	SP2570	691	SP
1	SC1627	95	SC	2	SP2456	294	SP	3	SC1737	493	SC	4	SP2614	692	SP
1	SC1570	96	SC	2	SP2481	295	SP	3	SC1704	494	SC	4	SP2598	693	SP
1	SC1600	97	SC	2	SP2499	296	SP	3	SC1725	495	SC	4	SP2569	694	SP
1	SC1621	98	SC	2	SP2460	297	SP	3	SC1722	496	SC	4	SP2565	695	SP
1	SC1592	99	SC	2	SP2474	298	SP	3	SC1706	497	SC	4	SP2571	696	SP
1	SC1622	100	SC	2	SP2486	299	SP	3	SC1718	498	SC	4	SP2585	697	SP
1	SC1611	101	SC	2	SP2466	300	SP	3	SC1721	499	SC	4	SP2576	698	SP
1	SC1602	102	SC	2	SP2510	301	SP	3	SC1724	500	SC	4	SP2618	699	SP
1	SC1595	103	SC	2	SC1668	302	SC	3	SC1738	501	SC	4	SP2562	700	SP
1	SC1603	104	SC	2	SC1675	303	SC	3	SC1714	502	SC	4	SP2600	701	SP
1	SC1630	105	SC	2	SC1634	304	SC	3	SC1731	503	SC	4	SP2566	702	SP
1	SC1597	106	SC	2	SC1641	305	SC	3	SC1732	504	SC	4	SP2606	703	SP
1	SC1596	107	SC	2	SC1644	306	SC	3	SC1739	505	SC	4	SP2558	704	SP
1	SC1624	108	SC	2	SC1678	307	SC	3	SC1730	506	SC	4	SP2582	705	SP
1	SC1594	109	SC	2	SC1658	308	SC	3	SC1717	507	SC	4	SP2584	706	SP
1	SC1599	110	SC	2	SC1681	309	SC	3	SC1723	508	SC	4	SP2577	707	SP
1	SC1607	111	SC	2	SC1650	310	SC	3	SC1707	509	SC	4	SP2574	708	SP
1	SC1604	112	SC	2	SC1656	311	SC	3	SC1740	510	SC	4	SP2608	709	SP
1	SC1608	113	SC	2	SC1666	312	SC	3	SC1742	511	SC	4	SP2556	710	SP
1	SC1584	114	SC	2	SC1657	313	SC	3	SC1719	512	SC	4	SP2604	711	SP
1	SC1591	115	SC	2	SC1633	314	SC	3	SC1712	513	SC	4	SP2587	712	SP
1	CC244	116	CC	2	SC1647	315	SC	3	SC1710	514	SC	4	SP2567	713	SP
1	CC242	117	CC	2	SC1645	316	SC	3	SC1728	515	SC	4	SP2573	714	SP
1	CC243	118	CC	2	SC1673	317	SC	3	SC1702	516	SC	4	SP2572	715	SP
1	CR52	119	CR	2	SC1653	318	SC	3	SC1705	517	SC	4	SP2557	716	SP
1	CR51	120	CR	2	SC1651	319	SC	3	SC1696	518	SC	4	SP2581	717	SP
1	GC806	121	GC	2	SC1677	320	SC	3	SC1726	519	SC	4	SP2580	718	SP
1	GC796	122	GC	2	SC1659	321	SC	3	SC1691	520	SC	4	SP2575	719	SP
1	GC801	123	GC	2	SC1660	322	SC	3	SC1734	521	SC	4	SP2622	720	SP
1	GC799	124	GC	2	SC1670	323	SC	3	SC1708	522	SC	4	SP2596	721	SP
1	GC813	125	GC	2	SC1684	324	SC	3	SC1690	523	SC	4	SP2589	722	SP

1	GC804	126	GC	2	SC1667	325	SC	3	SC1695	524	SC	4	SP2583	723	SP
1	GC818	127	GC	2	SC1674	326	SC	3	SC1713	525	SC	4	SP2602	724	SP
1	GC797	128	GC	2	SC1688	327	SC	3	SC1720	526	SC	4	SP2601	725	SP
1	GC805	129	GC	2	SC1639	328	SC	3	SC1741	527	SC	4	SP2612	726	SP
1	GC820	130	GC	2	SC1631	329	SC	3	SC1698	528	SC	4	SP2616	727	SP
1	GC815	131	GC	2	SC1680	330	SC	3	SC1699	529	SC	4	SP2564	728	SP
1	GC795	132	GC	2	SC1632	331	SC	3	SC1729	530	SC	4	SP2568	729	SP
1	GC817	133	GC	2	SC1642	332	SC	3	SC1733	531	SC	4	SP2593	730	SP
1	GC811	134	GC	2	SC1643	333	SC	3	SC1727	532	SC	4	SP2590	731	SP
1	GC812	135	GC	2	SC1649	334	SC	3	SC1709	533	SC	4	SP2607	732	SP
1	GC809	136	GC	2	SC1663	335	SC	3	SC1700	534	SC	4	SP2620	733	SP
1	GC821	137	GC	2	SC1661	336	SC	3	SC1694	535	SC	4	SP2560	734	SP
1	GC807	138	GC	2	SC1682	337	SC	3	SC1697	536	SC	4	SP2599	735	SP
1	GC814	139	GC	2	SC1687	338	SC	3	SC1716	537	SC	4	SP2609	736	SP
1	GC798	140	GC	2	SC1671	339	SC	3	SC1703	538	SC	4	SP2592	737	SP
1	GC808	141	GC	2	SC1676	340	SC	3	SC1689	539	SC	4	SP2613	738	SP
1	GC800	142	GC	2	SC1648	341	SC	3	SC1735	540	SC	4	SP2615	739	SP
1	GC816	143	GC	2	SC1679	342	SC	3	SC1693	541	SC	4	SP2621	740	SP
1	GC803	144	GC	2	SC1664	343	SC	3	SC1715	542	SC	4	SP2579	741	SP
1	GC822	145	GC	2	SC1635	344	SC	3	SC1736	543	SC	4	SP2603	742	SP
1	GC810	146	GC	2	SC1652	345	SC	3	GC875	544	GC	4	SP2619	743	SP
1	GC819	147	GC	2	SC1669	346	SC	3	GC897	545	GC	4	SP2605	744	SP
1	GC802	148	GC	2	SC1683	347	SC	3	GC871	546	GC	4	SP2595	745	SP
1	SR1582	149	SR	2	SC1665	348	SC	3	GC872	547	GC	4	SP2597	746	SP
1	SR1598	150	SR	2	SC1654	349	SC	3	GC884	548	GC	4	SP2611	747	SP
1	SR1584	151	SR	2	SC1646	350	SC	3	GC901	549	GC	4	SP2617	748	SP
1	SR1603	152	SR	2	SC1662	351	SC	3	GC910	550	GC	4	SP2586	749	SP
1	SR1581	153	SR	2	SC1655	352	SC	3	GC892	551	GC	4	SP2623	750	SP
1	SR1600	154	SR	2	SC1672	353	SC	3	GC903	552	GC	4	SP2610	751	SP
1	SR1572	155	SR	2	SC1640	354	SC	3	GC887	553	GC	4	SP2594	752	SP
1	SR1591	156	SR	2	SC1685	355	SC	3	GC873	554	GC	4	SR1728	753	SR
1	SR1576	157	SR	2	SC1637	356	SC	3	GC889	555	GC	4	SR1719	754	SR
1	SR1579	158	SR	2	GC857	357	GC	3	GC909	556	GC	4	SR1709	755	SR
1	SR1563	159	SR	2	GC836	358	GC	3	GC832	557	GC	4	SR1702	756	SR
1	SR1586	160	SR	2	GC829	359	GC	3	GC885	558	GC	4	SR1701	757	SR
1	SR1578	161	SR	2	GC830	360	GC	3	GC893	559	GC	4	SR1698	758	SR
1	SR1569	162	SR	2	GC827	361	GC	3	GC879	560	GC	4	SR1721	759	SR
1	SR1596	163	SR	2	GC835	362	GC	3	GC894	561	GC	4	SR1725	760	SR
1	SR1566	164	SR	2	GC868	363	GC	3	GC908	562	GC	4	SR1699	761	SR
1	SR1564	165	SR	2	GC854	364	GC	3	GC881	563	GC	4	SR1714	762	SR
1	SR1592	166	SR	2	GC844	365	GC	3	GC898	564	GC	4	SR1697	763	SR
1	SR1571	167	SR	2	GC861	366	GC	3	GC883	565	GC	4	SR1729	764	SR
1	SR1583	168	SR	2	GC834	367	GC	3	GC896	566	GC	4	SR1713	765	SR
1	SR1570	169	SR	2	GC833	368	GC	3	GC882	567	GC	4	SR1717	766	SR
1	SR1587	170	SR	2	GC860	369	GC	3	GC905	568	GC	4	SR1703	767	SR
1	SR1567	171	SR	2	GC867	370	GC	3	GC880	569	GC	4	SR1694	768	SR
1	SR1597	172	SR	2	GC837	371	GC	3	GC870	570	GC	4	SR1738	769	SR
1	SR1590	173	SR	2	GC866	372	GC	3	GC900	571	GC	4	SR1705	770	SR
1	SR1594	174	SR	2	GC832	373	GC	3	GC869	572	GC	4	SR1716	771	SR
1	SR1593	175	SR	2	GC855	374	GC	3	GC874	573	GC	4	SR1695	772	SR
1	SR1568	176	SR	2	GC862	375	GC	3	GC902	574	GC	4	SR1737	773	SR
1	SR1575	177	SR	2	GC843	376	GC	3	GC895	575	GC	4	SR1712	774	SR
1	SR1573	178	SR	2	GC863	377	GC	3	GC906	576	GC	4	SR1736	775	SR
1	SR1602	179	SR	2	GC842	378	GC	3	GC907	577	GC	4	SR1711	776	SR
1	SR1588	180	SR	2	GC831	379	GC	3	GC877	578	GC	4	SR1735	777	SR
1	SR1604	181	SR	2	GC826	380	GC	3	GC876	579	GC	4	SR1700	778	SR
1	SR1585	182	SR	2	GC825	381	GC	3	GC899	580	GC	4	SR1708	779	SR
1	SR1565	183	SR	2	GC852	382	GC	3	GC891	581	GC	4	SR1732	780	SR
1	SR1589	184	SR	2	GC858	383	GC	3	GC888	582	GC	4	SR1731	781	SR
1	SR1574	185	SR	2	GC856	384	GC	3	GC890	583	GC	4	SR1718	782	SR
1	SR1577	186	SR	2	GC840	385	GC	3	GC904	584	GC	4	SR1715	783	SR
1	SR1595	187	SR	2	GC859	386	GC	3	GC886	585	GC	4	SR1723	784	SR
1	SR1601	188	SR	2	GC851	387	GC	4	CC257	586	CC	4	SR1704	785	SR
1	SR1605	189	SR	2	GC864	388	GC	4	GC938	587	GC	4	SR1726	786	SR
1	SR1599	190	SR	2	GC846	389	GC	4	GC950	588	GC	4	SR1733	787	SR
2	SR1615	191	SR	2	GC850	390	GC	4	GC919	589	GC	4	SR1706	788	SR
2	SR1646	192	SR	2	GC823	391	GC	4	GC948	590	GC	4	SR1727	789	SR
2	SR1613	193	SR	2	GC853	392	GC	4	GC912	591	GC	4	SR1720	790	SR
2	SR1625	194	SR	2	GC839	393	GC	4	GC918	592	GC	4	SR1696	791	SR
2	SR1636	195	SR	2	GC838	394	GC	4	GC946	593	GC	4	SR1734	792	SR
2	SR1608	196	SR	2	GC824	395	GC	4	GC931	594	GC	4	SR1730	793	SR
2	SR1619	197	SR	2	GC828	396	GC	4	GC942	595	GC				
2	SR1622	198	SR	2	GC848	397	GC	4	GC920	596	GC				
2	SR1626	199	SR	2	CC247	398	CC	4	GC926	597	GC				

12.1.2. Óleos Vegetais

Os valores dos parâmetros, obtidos pelos métodos de referência, para os vários óleos encontram-se nas tabelas seguintes.

Óleo de Girassol

Tabela 12.2. Valores dos parâmetros das amostras utilizadas para os modelos do óleo de girassol cru, obtidos pelos métodos de referência pela Sovena Group.

Unidade	%	ppm	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Amostra	Acidez	Fósforo	Impurezas	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1	C24:0
GC 795	0,95	35	0,12	0,077	6,561	0,117	3,313	29,6	59,92	0,045	0,202	0,128	0,597	0	0,203
GC 796	1			0,076	6,552	0,12	3,35	30,05	58,595	0,064	0,21	0,123	0,571	0	0,194
GC 797	1,16			0,081	6,745	0,125	3,326	28,31	60,081	0,059	0,21	0,127	0,633	0	0,204
GC 798	1,08			0,081	6,739	0,122	3,385	28,62	59,607	0,057	0,218	0,125	0,657	0	0,217
GC 799	0,95			0,084	6,88	0,117	3,395	29,18	58,877	0,057	0,224	0,128	0,634	0	0,209
GC 800	0,92	30	0,12	0,08	6,7	0,119	3,259	29,03	59,468	0,063	0,211	0,127	0,63	0	0,214
GC 801	1,03			0,082	6,783	0,119	3,26	29,21	59,164	0,064	0,208	0,131	0,617	0	0,201
GC 802	1,14			0,08	6,683	0,118	3,313	28,95	59,568	0,058	0,207	0,136	0,591	0	0,188
GC 803	1	30	0,04	0,079	6,604	0,112	3,317	29,6	59,036	0,061	0,21	0,13	0,57	0	0,186
GC 804	1,21			0,081	6,739	0,119	3,293	29,37	59,067	0,06	0,206	0,129	0,604	0	0,2
GC 805	1,26			0,083	6,948	0,148	3,199	28,61	58,153	0,061	0,184	0,115	0,524	0	0,157
GC 806	1,05			0,086	7,051	0,124	3,35	28,86	59,037	0,153	0,204	0,124	0,529	0	0,175
GC 807	1,08			0,085	7,002	0,123	3,393	28,77	59,24	0,062	0,209	0,129	0,606	0	0,113
GC 808	1,06			0,089	7,116	0,129	3,388	28,69	59,243	0,054	0,21	0,13	0,58	0	0,188
GC 809	1,11			0,088	7,104	0,128	3,409	28,17	59,744	0,066	0,209	0,122	0,588	0	0,121
GC 810	1,02			0,088	7,083	0,124	3,367	28,76	59,32	0,055	0,209	0,128	0,575	0	0,11
GC 811	1,26	33	0,1	0,082	6,824	0,116	3,339	28,72	59,708	0,053	0,199	0,13	0,569	0	0,181
GC 812	0,93	29	0,17	0,085	6,98	0,114	3,401	28,04	60,187	0,055	0,2	0,129	0,574	0	0,158
GC 813	1,16			0,086	7,028	0,117	3,412	27,94	60,132	0,057	0,206	0,122	0,575	0	0,163
GC 814	1,08			0,085	7,02	0,124	3,391	28,82	59,208	0,069	0,203	0,12	0,595	0	0,174
GC 815	1,14			0,086	7,053	0,119	3,42	28,66	59,261	0,063	0,218	0,127	0,614	0	0,184
GC 816	1,2			0,083	6,876	0,12	3,481	29,79	58,214	0,063	0,213	0,132	0,613	0	0,188
GC 817	1,31			0,086	6,921	0,122	3,479	30,11	57,862	0,067	0,211	0,132	0,605	0	0,183
GC 818	1,33	129	0,11	0,085	6,901	0,126	3,472	30,68	57,339	0,064	0,218	0,132	0,568	0	0,167
GC 819	1,39			0,09	7,11	0,125	3,489	30,53	57,182	0,061	0,225	0,136	0,6	0	0,193
GC 820	1,49			0,091	7,07	0,127	3,453	30,27	57,55	0,058	0,223	0,134	0,591	0	0,196
GC 821	1,48	127	0,09	0,09	7,098	0,128	3,415	29,65	58,244	0,055	0,22	0,132	0,583	0	0,187
GC 822	1,638			0,091	7,142	0,119	3,391	28,18	59,695	0,059	0,213	0,123	0,608	0	0,188
GC 823	1,42	105	0,17	0,084	6,758	0,165	3,394	30,42	57,751	0,049	0,219	0,135	0,616	0	0,189
GC 824	1,51	105	0,16	0,088	6,947	0,127	3,527	31,39	56,531	0,043	0,213	0,121	0,601	0	0,173
GC 825	1,486			0,09	7,008	0,13	3,407	29,92	58,052	0,056	0,212	0,129	0,607	0	0,19
GC 826	1,47	93	0,08	0,086	6,905	0,133	3,448	30,54	57,476	0,049	0,21	0,129	0,613	0	0,19
GC 827	1,29	76	0,07	0,093	7,088	0,145	3,322	29,18	58,867	0,052	0,207	0,121	0,555	0	0,154
GC 828	1,29	44	0,01	0,087	6,933	0,167	3,35	28,67	59,468	0,052	0,2	0,131	0,596	0	0,19
GC 829	1,44	104	0,05	0,094	7,17	0,126	3,353	29,27	58,739	0,06	0,209	0,114	0,538	0	0,143
GC 830	1,41	62	0,07	0,089	6,962	0,159	3,381	30,02	58,075	0,05	0,21	0,12	0,561	0	0,159
GC 831	1,48			0,088	6,966	0,214	3,269	29,33	58,869	0,044	0,186	0,112	0,539	0	0,163
GC 832	1,45			0,085	6,881	0,235	3,228	29,36	58,972	0,035	0,193	0,114	0,53	0	0,152
GC 833	1,47			0,083	6,763	0,114	3,421	29,26	58,954	0,065	0,221	0,137	0,62	0,051	0,171
GC 834	1,46			0,082	6,792	0,115	3,531	29,26	58,857	0,066	0,222	0,139	0,62	0	0,18
GC 835	1,44			0,082	6,746	0,115	3,438	29,28	58,869	0,064	0,223	0,136	0,63	0,054	0,193
GC 836	1,39			0,083	6,775	0,115	3,43	29,35	58,862	0,064	0,215	0,134	0,583	0,051	0,168
GC 837	1,48			0,077	6,636	0,112	3,435	29,96	58,336	0,059	0,218	0,132	0,63	0,05	0,2
GC 838	1,424			0,08	6,719	0,111	3,432	29,41	58,792	0,063	0,219	0,135	0,609	0,052	0,186
GC 839	1,51			0,079	6,668	0,114	3,435	29,95	58,252	0,06	0,223	0,136	0,638	0,052	0,201
GC 840	1,46			0,078	6,667	0,111	3,431	29,97	58,26	0,06	0,223	0,137	0,635	0,051	0,205
GC 842	1,23	50	0,04	0,082	6,736	0,114	3,392	28,76	59,476	0,078	0,22	0,135	0,598	0,051	0,183

GC 843	1,284	69	0,12	0,079	6,537	0,113	3,393	29,26	59,224	0,059	0,217	0,133	0,57	0,056	0,181
GC 844	1,345			0,08	6,689	0,112	3,39	28,67	59,641	0,062	0,218	0,141	0,613	0,037	0,188
GC 846	1,26	120	0,09	0,079	6,539	0,11	3,366	29,97	58,456	0,063	0,213	0,133	0,6	0,065	0,199
GC 848	1,22			0,079	6,657	0,109	3,373	29,75	58,559	0,056	0,211	0,129	0,603	0,066	0,193
GC 850	1,66			0,085	6,981	0,118	3,42	29,09	58,935	0,057	0,214	0,126	0,591	0	0,175
GC 851	1,495	104	0,2	0,079	6,683	0,101	3,438	27,98	60,264	0,072	0,213	0,131	0,613	0	0,185
GC 852	1,61			0,082	6,902	0,113	3,463	29,18	58,837	0,056	0,218	0,128	0,62	0,045	0,136
GC 853	1,17			0,08	6,703	0,113	3,332	29,48	58,895	0,053	0,205	0,124	0,572	0,062	0,173
GC 854	1,63			0,083	6,907	0,116	3,447	29,17	58,847	0,059	0,217	0,131	0,625	0	0,185
GC 855	1,43			0,08	6,76	0,115	3,337	29,6	58,677	0,056	0,207	0,127	0,604	0,048	0,177
GC 856	1,59	76	0,07	0,082	6,902	0,108	3,497	28,12	59,856	0,093	0,219	0,13	0,63	0	0,184
GC 857	1,17	131	0,09	0,077	6,813	0,099	3,564	25,82	62,29	0,074	0,212	0,13	0,629	0	0,171
GC 858	1,33	95	0,09	0,082	6,904	0,103	3,475	28,21	59,565	0,327	0,217	0,137	0,613	0	0,182
GC 859	1,181	128	0,05	0,081	6,866	0,093	3,57	26	62,076	0,07	0,213	0,133	0,626	0	0,167
GC 860	1,285	130	0,07	0,081	6,829	0,099	3,552	26,64	61,478	0,114	0,214	0,137	0,601	0	0,17
GC 861	1,14	119	0,13	0,078	6,711	0,099	3,487	27,31	61,022	0,073	0,211	0,132	0,606	0	0,179
GC 862	1,131			0,078	6,661	0,109	3,4	28,23	60,118	0,095	0,215	0,138	0,607	0	0,191
GC 863	1,15	138	0,08	0,076	6,554	0,109	3,399	28,93	59,567	0,07	0,216	0,136	0,61	0,03	0,199
GC 864	1,234	135	0,09	0,077	6,563	0,11	3,395	29,29	59,2	0,054	0,208	0,131	0,611	0	0,196
GC 866	1,232	129	0,06	0,077	6,618	0,116	3,38	29,36	59,051	0,12	0,21	0,137	0,576	0	0,18
GC 867	1,38			0,078	6,787	0,105	3,46	26,76	61,476	0,08	0,212	0,13	0,592	0,024	0,169
GC 868	1,3			0,072	6,292	0,115	3,3	29,05	59,611	0,087	0,215	0,138	0,616	0,034	0,205
GC 869	1,36			0,081	6,599	0,12	3,307	29,73	58,666	0,13	0,216	0,144	0,6	0,049	0,202
GC 870	1,35			0,078	6,561	0,123	3,325	30,35	58,051	0,192	0,216	0,149	0,571	0	0,193
GC 871	1,23	131	0,09	0,078	6,536	0,122	3,279	29,94	58,585	0,149	0,216	0,145	0,588	0	0,196
GC 872	1,24	149	0,07	0,079	6,549	0,122	3,295	29,94	58,552	0,141	0,217	0,143	0,594	0,036	0,2
GC 873	1,25			0,078	6,514	0,115	3,36	29,34	59,135	0,135	0,218	0,143	0,604	0,033	0,202
GC 874	1,32			0,079	6,707	0,106	3,487	27,52	60,767	0,112	0,216	0,136	0,592	0	0,172
GC 875	1,15	109	0,14	0,08	6,62	0,112	3,421	29,03	59,436	0,102	0,211	0,135	0,588	0	0,181
GC 876	1,18	88	0,15	0,08	6,593	0,121	3,261	29,67	58,827	0,101	0,211	0,142	0,591	0	0,195
GC 877	1,296	99	0,09	0,082	6,67	0,123	3,273	29,53	58,942	0,087	0,212	0,137	0,567	0	0,186
GC 879	1,35	76	0,18	0,08	6,507	0,122	3,374	30,2	58,255	0,104	0,222	0,139	0,612	0	0,204
GC 880	1,69	97	0,16	0,074	6,357	0,114	3,398	30,23	58,224	0,069	0,23	0,144	0,656	0	0,22
GC 881	1,624			0,078	6,574	0,12	3,384	30,15	58,257	0,086	0,217	0,138	0,586	0	0,187
GC 882	1,46			0,073	6,331	0,117	3,417	30,06	58,337	0,086	0,234	0,145	0,656	0	0,234
GC 883	1,41			0,077	6,364	0,117	3,413	30,06	58,377	0,063	0,227	0,139	0,631	0	0,224
GC 884	1,43			0,078	6,501	0,12	3,377	29,99	58,483	0,086	0,218	0,135	0,589	0,056	0,199
GC 885	1,35	49	0,07	0,077	6,472	0,109	3,441	28,58	59,848	0,057	0,217	0,134	0,606	0,059	0,197
GC 886	1,42			0,077	6,448	0,118	3,388	30	58,451	0,086	0,223	0,14	0,625	0,056	0,216
GC 887	1,46			0,078	6,501	0,12	3,397	29,99	58,442	0,085	0,219	0,136	0,596	0,058	0,204
GC 888	1,42			0,079	6,597	0,122	3,364	30,01	58,441	0,092	0,212	0,186	0,553	0,054	0,177
GC 889	1,6			0,081	6,641	0,112	3,405	28,93	59,409	0,057	0,211	0,13	0,559	0,067	0,178
GC 890	1,37	77	0,07	0,078	6,733	0,094	3,553	26,28	61,881	0,066	0,22	0,133	0,619	0,028	0,174
GC 891	1,486			0,077	6,669	0,092	3,576	26,03	62,112	0,074	0,226	0,137	0,656	0,027	0,191
GC 892	1,41	118	0,08	0,078	6,808	0,091	3,636	25,38	62,685	0,071	0,223	0,132	0,62	0	0,167
GC 893	1,47			0,077	6,701	0,091	3,594	25,83	62,265	0,072	0,225	0,138	0,658	0,024	0,192
GC 894	1,35	88	0,07	0,078	6,783	0,091	3,671	25,09	62,838	0,07	0,228	0,135	0,666	0	0,181
GC 895	1,19	108	0,12	0,08	6,713	0,109	3,554	28,25	59,884	0,061	0,222	0,134	0,604	0	0,174
GC 896	1,39	96	0,08	0,078	6,708	0,101	3,535	27,25	60,856	0,065	0,226	0,138	0,656	0	0,189
GC 897	1,28			0,08	6,607	0,127	3,315	31,6	56,77	0,054	0,219	0,145	0,613	0,069	0,202
GC 898	1,32			0,08	6,673	0,129	3,293	31,53	56,792	0,053	0,217	0,142	0,605	0,07	0,195
GC 899	1,28			0,08	6,647	0,129	3,292	31,45	56,892	0,053	0,218	0,142	0,613	0,074	0,199
GC 900	1,44			0,081	6,667	0,129	3,273	31,44	56,938	0,054	0,214	0,142	0,603	0,068	0,194
GC 901	1,56			0,079	6,593	0,129	3,272	31,79	56,613	0,055	0,22	0,143	0,618	0,068	0,202
GC 902	1,51			0,079	6,616	0,129	3,269	31,8	56,587	0,053	0,221	0,145	0,613	0,067	0,205
GC 903	1,5			0,079	6,678	0,131	3,262	31,75	56,601	0,054	0,219	0,143	0,605	0,068	0,196
GC 904	1,66			0,081	6,714	0,11	3,569	29,29	58,749	0,06	0,231	0,14	0,652	0,042	0,187
GC 905	1,6	106	0,11	0,082	6,729	0,112	3,506	29,8	58,29	0,061	0,229	0,141	0,638	0,046	0,188
GC 906	1,61			0,079	6,679	0,11	3,583	29,34	58,653	0,061	0,234	0,141	0,661	0,046	0,196
GC 907	2,13		0,14	0,082	6,596	0,117	3,364	29,47	58,778	0,057	0,217	0,135	0,595	0	0,19
GC 908	1,85			0,08	6,657	0,111	3,495	29,29	58,748	0,06	0,226	0,139	0,639	0,072	0,193
GC 909	1,93			0,081	6,683	0,13	3,286	31,66	56,64	0,055	0,22	0,144	0,603	0,067	0,196
GC 910	1,97	120	0,07	0,08	6,679	0,112	3,519	29,42	58,521	0,061	0,229	0,142	0,649	0,073	0,199
GC 912	1,93			0,083	6,753	0,114	3,472	29,23	58,819	0,06	0,222	0,135	0,615	0,071	0,182
GC 913	0,94	112	0,15	0,082	6,642	0,11	3,436	30,64	57,56	0,056	0,225	0,142	0,642	0,051	0,198

GC 914	0,86	144	0,14	0,082	6,663	0,109	3,418	30,45	57,793	0,06	0,222	0,139	0,626	0,051	0,182
GC 915	1,666	118	0,13	0,082	6,684	0,123	3,409	30,63	57,348	0,055	0,223	0,14	0,621	0,11	0,193
GC 916	1,297			0,081	6,616	0,111	3,444	30,23	57,951	0,059	0,225	0,139	0,634	0,06	0,191
GC 917	1,59	90	0,16	0,083	6,653	0,126	3,386	31,78	56,22	0,051	0,225	0,14	0,612	0,136	0,191
GC 918	1,254			0,076	6,458	0,106	3,462	30,29	57,958	0,059	0,233	0,144	0,672	0,06	0,215
GC 919	1,635			0,081	6,653	0,12	3,457	30,82	57,101	0,058	0,229	0,14	0,627	0,1	0,2
GC 920	1,274			0,084	6,712	0,111	3,471	30,22	57,875	0,059	0,224	0,136	0,627	0,061	0,186
GC 921	1,3	85	0,1	0,082	6,615	0,125	3,414	31,09	56,885	0,055	0,236	0,143	0,661	0,11	0,214
GC 922	1,68			0,078	6,51	0,116	3,47	30,86	57,18	0,054	0,236	0,143	0,663	0,11	0,211
GC 923	1,7			0,079	6,563	0,117	3,442	30,52	57,457	0,055	0,231	0,143	0,652	0,119	0,214
GC 924	1,92			0,079	6,563	0,118	3,463	30,81	57,175	0,055	0,232	0,143	0,651	0,109	0,213
GC 925	1,92	94	0,1	0,079	6,625	0,115	3,432	30,52	57,235	0,201	0,236	0,147	0,654	0	0,217
GC 926	2,39			0,079	6,482	0,121	3,338	30,59	57,408	0,055	0,223	0,141	0,617	0,179	0,21
GC 927	2			0,081	6,626	0,117	3,416	30,49	57,531	0,054	0,225	0,139	0,633	0,118	0,204
GC 928	2,36	70	0,16	0,079	6,464	0,126	3,328	31,02	56,992	0,052	0,224	0,142	0,609	0,182	0,214
GC 929	2,66	42	0,21	0,077	6,467	0,118	3,331	30,32	57,745	0,051	0,222	0,14	0,623	0	0,208
GC 930	2,31			0,078	6,444	0,123	3,336	30,74	57,283	0,055	0,226	0,142	0,622	0	0,215
GC 931	1,64	82	0,1	0,079	6,481	0,126	3,309	32,37	55,858	0,053	0,225	0,145	0,625	0	0,211
GC 932	2,03			0,078	6,454	0,128	3,308	32,22	55,939	0,053	0,225	0,146	0,621	0	0,216
GC 933	1,96			0,079	6,558	0,116	3,425	30,51	57,493	0,056	0,229	0,141	0,651	0	0,212
GC 934	1,28	108	0,16	0,078	6,446	0,115	3,427	31,2	56,96	0,056	0,235	0,146	0,66	0	0,225
GC 935	1,4	129	0,11	0,083	6,645	0,121	3,401	31,49	56,491	0,056	0,231	0,144	0,649	0	0,221
GC 936	1,998			0,081	6,553	0,116	3,436	30,54	57,413	0,056	0,235	0,145	0,671	0	0,222
GC 937	1,47	136	0,1	0,084	6,746	0,122	3,383	31,13	56,695	0,192	0,229	0,143	0,642	0	0,214
GC 938	1,97	98	0,19	0,079	6,463	0,129	3,29	30,59	57,407	0,053	0,228	0,146	0,624	0	0,225
GC 939	1,889	105	0,07	0,082	6,533	0,129	3,258	30,88	51,172	0,052	0,224	0,144	0,636	0	0,224
GC 940	1,85			0,079	6,446	0,126	3,325	31,02	56,983	0,053	0,232	0,148	0,652	0	0,231
GC 941	1,97	93	0,26	0,079	6,461	0,123	3,333	30,93	57,018	0,054	0,23	0,148	0,65	0	0,225
GC 942	1,28	114	0,07	0,081	6,5	0,107	3,404	31,13	57,092	0,055	0,233	0,146	0,685	0	0,23
GC 943	1,745			0,082	6,558	0,119	3,342	30,8	57,257	0,054	0,228	0,114	0,65	0	0,217
GC 944	1,19	122	0,08	0,081	6,576	0,117	3,422	31,25	56,821	0,056	0,236	0,146	0,69	0	0,231
GC 945	1,31			0,083	6,58	0,12	3,389	31,28	56,759	0,057	0,232	0,145	0,664	0	0,227
GC 946	1,25	116	0,19	0,08	6,512	0,119	3,4	31,33	56,705	0,065	0,257	0,148	0,67	0	0,227
GC 947	1,036	18	0,09	0,085	6,686	0,136	3,356	31,84	56,033	0,054	0,232	0,14	0,637	0	0,217
GC 948	1,17			0,086	6,694	0,136	3,357	31,75	56,08	0,059	0,234	0,145	0,647	0	0,223
GC 949	1,18			0,081	6,563	0,124	3,371	31,44	56,562	0,06	0,231	0,145	0,657	0	0,23
GC 950	1,265	160	0,06	0,081	6,46	0,113	3,442	30,86	57,202	0,057	0,239	0,149	0,694	0	0,236
GC 951	1,25			0,081	6,477	0,117	3,404	31,26	56,9	0,058	0,235	0,145	0,666	0	0,226
GC 952	1,814	134	0,25	0,084	6,598	0,116	3,385	30,54	57,525	0,06	0,231	0,146	0,669	0	0,23
GC 954	1,64			0,08	6,525	0,12	3,426	31,55	56,704	0,056	0,234	0,147	0,668	0	0,221

Óleo de Soja Crú

Tabela 12.3. Valores dos parâmetros das amostras utilizadas para os modelos do óleo de soja crú, obtidos pelos métodos de referência pela Sovena Group.

Unidade	%	ppm	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Amostra	Acidez	Fósforo	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C18:3 trans	C20:0	C20:1	C22:0	C24:0
SC1570	0,434	157												
SC1583	0,36	160	0,084	11,323	0,072	4,242	24,29	51,943	6,808	0,029	0,306	0,186	0,279	0,133
SC1584	0,404	157												
SC1585	0,66		0,087	11,18	0,067	3,761	24,01	53,234	6,178	0	0,29	0,211	0,02	0,15
SC1586	0,66		0,085	10,85	0,065	3,721	24,75	52,842	6,196	0,032	0,297	0,223	0,311	0,143
SC1588	0,638	143												
SC1589	0,668		0,088	11,361	0,074	4,125	24,44	51,785	6,531	0,036	0,328	0,227	0,344	0,163
SC1590	0,53	134												
SC1591	0,44	159	0,087	11,367	0,075	4,268	24,25	51,802	6,713	0,035	0,32	0,217	0,317	0,159
SC1592	0,54	247												
SC1593	0,96		0,091	11,53	0,075	3,859	25,73	50,617	6,064	0,035	0,357	0,247	0,407	0,18
SC1594	0,5		0,087	11,304	0,074	4,17	24,36	51,947	6,612	0,038	0,313	0,217	0,319	0,148
SC1595	0,42	173	0,083	11,156	0,076	4,139	24,9	51,686	6,585	0,036	0,307	0,212	0,308	0,144

SC1596	0,92		0,091	11,621	0,075	3,874	25,53	50,841	6,131	0,034	0,349	0,241	0,373	0,154
SC1597	0,47		0,089	11,217	0,078	4,093	25,32	51,071	6,68	0,039	0,318	0,246	0,308	0,143
SC1598	0,498	174												
SC1599	0,46		0,091	11,465	0,074	4,164	24,2	51,999	6,614	0,034	0,312	0,222	0,3	0,142
SC1600	0,53		0,09	11,472	0,075	4,182	24,22	51,954	6,592	0,035	0,313	0,209	0,3	0,144
SC1601	0,488	168												
SC1602	0,43	160												
SC1603	0,682		0,091	11,561	0,076	4,087	24,54	51,689	6,46	0,034	0,32	0,229	0,32	0,137
SC1604	0,48		0,087	11,327	0,076	4,155	24,79	51,528	6,665	0,037	0,31	0,215	0,302	0,15
SC1605	0,44	146												
SC1606	0,41		0,088	11,485	0,074	4,145	24,33	52,008	6,583	0	0,305	0,204	0,289	0,065
SC1607	0,48		0,087	11,1	0,078	4,062	25,89	50,602	6,74	0	0,32	0,238	0,299	0,104
SC1608	0,355	163	0,082	11,39	0,077	4,249	23,19	52,072	7,671	0,043	0,288	0,158	0,275	0,12
SC1609	0,34	98	0,081	11,346	0,074	4,262	23,22	51,987	7,698	0,048	0,302	0,17	0,28	0,078
SC1610	0,37		0,081	11,301	0,071	4,222	23,5	51,932	7,573	0,044	0,3	0,191	0,279	0,071
SC1611	0,31	194	0,079	11,418	0,069	4,085	23,09	52,613	7,41	0,04	0,284	0,181	0,277	0,069
SC1612	0,39	140												
SC1613	0,37	187	0,078	11,232	0,07	4,094	23,48	52,456	7,39	0	0,279	0,163	0,283	0,08
SC1614	1,321		0,094	12,093	0,073	3,763	26,17	49,994	5,876	0,035	0,319	0,191	0,374	0,103
SC1615	0,353	120												
SC1616	0,61		0,081	11,004	0,078	3,924	26,99	49,1	7,329	0,036	0,31	0,254	0,29	0,066
SC1617	0,464	152												
SC1618	0,41		0,084	11,4	0,074	4,227	23,58	51,88	7,451	0	0,295	0,175	0,278	0,076
SC1619	0,361	138												
SC1620	0,36		0,084	11,41	0,077	4,227	23,37	51,992	7,568	0,036	0,285	0,181	0,267	0,077
SC1621	0,39	143												
SC1622	0,27	182	0,081	11,525	0,076	4,037	23,15	52,968	7,23	0	0,292	0,191	0,278	0,083
SC1623	0,37		0,087	11,613	0,081	4,173	23,78	51,545	7,455	0,019	0,301	0,19	0,277	0,078
SC1624	0,385	138												
SC1625	0,33		0,086	11,856	0,079	4,004	23,27	52,193	7,237	0,036	0,303	0,197	0,294	0,092
SC1626	0,42	187												
SC1627	0,35	270	0,088	11,951	0,078	4,05	23,15	52,191	7,243	0,041	0,296	0,192	0,281	0,086
SC1628	1,461		0,084	11,521	0,069	4,173	23,21	52,061	7,671	0,029	0,294	0,165	0,268	0,071
SC1629	0,344		0,081	11,563	0,067	3,938	22,95	52,701	7,459	0,03	0,287	0,171	0,283	0,078
SC1630	0,34	183												
SC1631	0,28	177	0,083	11,682	0,069	4,077	23,3	52,304	7,282	0,031	0,299	0,181	0,281	0,077
SC1632	0,32	147												
SC1633	0,302	189												
SC1634	0,29	175	0,083	11,623	0,064	3,948	23,1	52,589	7,376	0,014	0,281	0,172	0,278	0,069
SC1635	0,351		0,085	11,653	0,071	4,11	23,25	52,167	7,403	0,029	0,297	0,16	0,29	0,076
SC1637	0,29	148	0,08	11,448	0,056	3,974	23,31	52,576	7,322	0	0,285	0,177	0,289	0,072
SC1638	0,349		0,085	11,651	0,069	4,04	23,21	52,365	7,385	0	0,286	0,171	0,254	0,066
SC1639	0,267	197												
SC1640	0,39	175	0,089	11,758	0,063	3,958	23,68	52,442	6,884	0	0,276	0,18	0,264	0,069
SC1641	0,28	142	0,087	11,809	0,069	3,99	23,22	52,521	7,2	0	0,276	0,171	0,247	0,07
SC1642	0,36	155	0,086	11,613	0,061	3,719	23,21	53,269	6,899	0	0,27	0,156	0,292	0,071
SC1643	0,35		0,082	11,392	0,082	3,912	23,24	52,727	7,235	0	0,267	0,158	0,258	0,061
SC1644	0,33	155												
SC1645	0,32		0,08	11,412	0,175	3,921	23,32	52,682	7,227	0	0,269	0,164	0,262	0,063
SC1646	0,339	190												
SC1647	0,43	265	0,076	11,023	0,086	3,907	23	53,526	7,171	0	0,305	0,203	0,319	0,061
SC1648	0,38		0,08	11,282	0,089	4,094	23,23	52,726	7,36	0,028	0,298	0,191	0,288	0,046
SC1649	0,36		0,078	11,132	0,089	4,064	23,55	52,525	7,313	0,031	0,305	0,202	0,298	0,045
SC1650	0,34	168												
SC1652	0,36		0,077	11,133	0,089	4,084	23,53	52,461	7,324	0,031	0,303	0,199	0,301	0,076
SC1653	0,346	145												
SC1654	0,335		0,074	10,884	0,085	3,929	23,13	53,358	7,169	0,032	0,308	0,209	0,325	0,084
SC1655	0,4		0,074	10,884	0,085	3,929	23,13	53,358	7,169	0,032	0,308	0,209	0,325	0,084
SC1656	0,31		0,073	10,772	0,083	3,928	23,04	53,381	7,277	0,02	0,308	0,204	0,335	0,1
SC1657	0,41	181	0,077	10,969	0,088	3,916	23,03	53,281	7,251	0,021	0,306	0,205	0,319	0,097
SC1658	0,53	134												
SC1659	0,38	237	0,076	11,049	0,085	3,881	22,99	53,419	7,232	0,032	0,296	0,198	0,309	0,099
SC1660	0,396		0,075	10,986	0,086	3,962	23,13	53,205	7,271	0	0,301	0,195	0,308	0,1
SC1661	0,492		0,075	10,53	0,079	4,033	24,3	53,438	6,302	0,02	0,292	0,187	0,345	0,116

SC1662	0,37		0,077	11,141	0,078	3,878	22,91	53,382	7,263	0,024	0,298	0,195	0,312	0,096
SC1663	0,41	162												
SC1664	0,46	214	0,076	11,01	0,074	3,835	22,98	53,464	7,151	0	0,3	0,203	0,329	0,11
SC1665	0,385		0,079	11,205	0,079	4,038	23,53	52,785	7,068	0,042	0,298	0,198	0,308	0,097
SC1666	0,42		0,073	10,91	0,075	3,876	23,06	53,416	7,22	0,031	0,305	0,205	0,329	0,108
SC1667	0,38	163												
SC1668	0,35	213	0,078	11,232	0,086	3,858	22,99	53,36	7,238	0	0,292	0,194	0,3	0,084
SC1669	0,34	167	0,073	10,964	0,075	3,879	23,09	53,386	7,258	0,03	0,293	0,194	0,313	0,095
SC1670	0,35	240												
SC1671	0,419	229	0,076	11,041	0,077	3,87	23,11	53,319	7,203	0	0,298	0,2	0,311	0,094
SC1672	0,41		0,074	11,026	0,073	3,906	23,07	53,264	7,243	0,02	0,299	0,188	0,319	0,098
SC1673	0,407		0,079	11,325	0,079	3,901	23,17	53,047	7,29	0,048	0,289	0,189	0,284	0,078
SC1674	0,335		0,077	11,122	0,079	3,897	23,1	53,189	7,29	0,05	0,301	0,198	0,315	0,088
SC1675	0,58		0,079	11,265	0,079	3,81	23,58	52,916	7,194	0	0,281	0,196	0,284	0,078
SC1676	0,517	231	0,077	11,108	0,07	4,121	22,31	53,267	7,754	0,032	0,299	0,18	0,296	0,086
SC1678	0,432		0,079	11,34	0,077	3,818	22,96	53,362	7,194	0,039	0,286	0,19	0,293	0,083
SC1679	0,48	213												
SC1680	0,33	148	0,077	11,284	0,079	3,986	23,28	52,815	7,327	0,046	0,287	0,184	0,284	0,08
SC1681	0,35	166												
SC1682	0,3	140	0,076	11,207	0,079	3,968	23,47	52,789	7,259	0,046	0,293	0,188	0,297	0,084
SC1683	0,312	151												
SC1684	0,294		0,08	11,273	0,087	3,872	22,9	53,355	7,236	0,035	0,294	0,19	0,307	0,085
SC1685	0,312	183	0,08	11,255	0,09	3,973	23,45	52,795	7,148	0,038	0,292	0,191	0,294	0,084
SC1687	0,3	157	0,079	11,16	0,09	4,007	23,55	52,751	7,164	0,038	0,296	0,19	0,294	0,085
SC1688	0,31		0,078	11,253	0,078	3,982	23,35	52,855	7,202	0,032	0,292	0,189	0,293	0,086
SC1689	0,26		0,08	11,352	0,081	4,007	23,86	52,863	7,193	0,039	0,286	0,186	0,275	0,077
SC1690		135												
SC1691	0,28		0,079	11,194	0,088	4,031	23,4	52,815	7,186	0,038	0,297	0,193	0,295	0,087
SC1692	0,36	182	0,082	11,165	0,09	4,051	24,55	51,878	6,816	0,036	0,328	0,206	0,342	0,1
SC1693	0,25		0,078	11,146	0,079	4,014	23,38	52,888	7,208	0,038	0,303	0,196	0,308	0,092
SC1694	0,27		0,078	11,203	0,088	4,021	23,4	52,838	7,172	0,035	0,298	0,193	0,3	0,088
SC1695	0,28	117												
SC1696	0,36	178	0,083	11,307	0,09	4,012	24,53	51,963	6,759	0,032	0,315	0,202	0,323	0,09
SC1697	0,29	165	0,079	11,148	0,09	3,935	23,18	53,122	7,207	0,034	0,292	0,194	0,3	0,086
SC1698	0,345	108												
SC1699	0,425													
SC1700	0,36	97	0,083	11,238	0,09	3,994	24,13	52,274	6,941	0,034	0,313	0,197	0,323	0,093
SC1701	0,43		0,082	11,2	0,089	4,029	24,39	51,919	6,85	0,036	0,326	0,204	0,345	0,105
SC1702	0,53	220	0,088	11,413	0,09	7,121	25,68	50,699	6,404	0,032	0,36	0,207	0,379	0,117
SC1703	0,29	98												
SC1704	0,38		0,081	11,203	0,09	4,051	24,41	51,856	6,836	0,037	0,331	0,204	0,351	0,108
SC1705	0,46	258	0,085	11,272	0,09	4,165	25,47	50,831	6,485	0,033	0,366	0,213	0,392	0,127
SC1706	0,34	108												
SC1707	0,27	131	0,08	11,305	0,09	4,067	23,77	52,378	7,085	0,039	0,308	0,194	0,298	0,092
SC1708	0,327		0,077	11,052	0,086	3,897	23	53,374	7,254	0,04	0,309	0,203	0,32	0,096
SC1709	0,3		0,078	11,046	0,087	3,915	23,04	53,24	7,259	0,04	0,307	0,202	0,324	0,098
SC1710	0,33	78												
SC1711	0,43		0,081	11,198	0,089	4,061	24,58	51,802	6,708	0,035	0,336	0,21	0,358	0,111
SC1712	0,33	135	0,079	11,215	0,09	4,146	23,97	52,211	7,019	0,036	0,316	0,2	0,315	0,096
SC1713	0,28		0,081	11,209	0,09	3,925	23,01	53,173	7,235	0,036	0,305	0,197	0,309	0,089
SC1714	0,52		0,082	10,932	0,091	4,017	24,94	52,161	6,299	0,033	0,331	0,204	0,364	0,109
SC1715	0,35	148	0,079	11,2	0,09	4,19	23,55	52,307	7,298	0,039	0,31	0,193	0,294	0,084
SC1716	0,824		0,068	6,98	0,154	2,949	41,01	41,326	5,603	0,035	0,397	0,552	0,402	0,146
SC1717	0,33	161	0,079	11,243	0,091	4,194	23,39	52,388	7,318	0,039	0,31	0,195	0,293	0,085
SC1718	0,479		0,082	11,107	0,089	4,097	24,87	51,623	6,656	0,038	0,349	0,217	0,372	0,116
SC1719	0,31	200	0,079	11,199	0,091	4,095	23,24	52,729	7,308	0,039	0,304	0,197	0,295	0,087
SC1720	0,28	163	0,08	11,285	0,09	4,186	23,47	52,403	7,239	0,04	0,306	0,193	0,285	0,082
SC1721	0,318		0,08	11,26	0,089	4,146	23,41	52,482	7,249	0,038	0,307	0,196	0,294	0,093
SC1722	0,3	138	0,081	11,262	0,09	4,206	23,35	52,355	7,394	0,04	0,31	0,194	0,287	0,082
SC1723	0,34		0,08	11,287	0,089	4,094	23,29	52,737	7,226	0,038	0,297	0,19	0,283	0,074
SC1724	0,37		0,08	11,128	0,089	4,078	23,96	52,363	6,923	0,037	0,314	0,2	0,334	0,104
SC1725	0,44		0,08	10,954	0,091	4,038	24,85	51,946	6,625	0,032	0,326	0,212	0,36	0,099
SC1726	0,69		0,085	11,388	0,097	3,697	24,46	52,045	6,664	0,033	0,323	0,209	0,366	0,095
SC1727	0,47		0,083	11,298	0,093	4,237	24,24	51,69	6,865	0,033	0,335	0,203	0,345	0,111
SC1728	0,6		0,087	11,362	0,095	4,264	25,35	50,818	6,437	0,034	0,364	0,214	0,387	0,104

SC1729	0,7		0,087	11,418	0,099	3,688	24,44	52,046	6,66	0,034	0,321	0,204	0,361	0,09
SC1730	0,56		0,085	11,296	0,095	4,262	24,61	51,344	6,75	0,035	0,346	0,207	0,354	0,118
SC1731	0,48		0,086	11,319	0,095	4,253	24,61	51,358	6,746	0,035	0,346	0,208	0,356	0,115
SC1732	0,51		0,086	11,388	0,095	4,267	24,6	51,39	6,75	0,033	0,346	0,206	0,355	0,091
SC1733	0,68		0,088	11,278	0,097	4,433	25,55	50,385	6,402	0,034	0,386	0,215	0,408	0,134
SC1734	0,685	139												
SC1735	0,62	198	0,09	11,371	0,099	4,533	25,92	50,063	6,321	0,031	0,389	0,211	0,392	0,094
SC1736	0,69		0,09	11,392	0,099	4,51	25,85	50,074	6,319	0,033	0,393	0,212	0,404	0,103
SC1737	0,676	142												
SC1738	0,67	221	0,089	11,324	0,097	4,5	26	50,005	6,259	0,031	0,39	0,214	0,405	0,128
SC1739	0,67		0,091	11,392	0,097	4,427	25,65	50,338	6,364	0,03	0,382	0,208	0,398	0,094
SC1740	0,68		0,089	11,378	0,085	4,437	25,66	50,182	6,386	0,032	0,386	0,215	0,407	0,135
SC1741	0,705	156	0,089	11,378	0,085	4,437	25,66	50,182	6,386	0,032	0,386	0,215	0,407	0,135
SC1742	0,67	209	0,088	11,302	0,088	4,49	26,06	49,94	6,299	0,033	0,395	0,216	0,416	0,104
SC1743	0,71		0,089	11,333	0,097	4,442	25,69	50,263	6,388	0,033	0,387	0,212	0,406	0,098
SC1744	0,67		0,092	11,438	0,098	4,431	25,61	50,317	6,36	0,03	0,383	0,211	0,401	0,094
SC1745	0,72	220	0,088	11,261	0,097	4,396	25,92	50,269	6,237	0,031	0,388	0,219	0,416	0,106
SC1746	0,77	233	0,089	11,256	0,097	4,474	26,14	49,857	6,219	0,032	0,393	0,218	0,417	0,141
SC1748	0,79	263												
SC1749	0,741		0,089	11,292	0,085	4,393	25,85	50,316	6,265	0,035	0,387	0,217	0,408	0,089
SC1750	0,94	257	0,088	11,317	0,096	4,313	25,67	50,332	6,254	0,033	0,381	0,223	0,415	0,142
SC1751	0,932		0,084	11,257	0,098	3,568	24,81	51,853	6,51	0,036	0,328	0,215	0,387	0,129
SC1752	0,95	174												
SC1753	0,47	162	0,082	11,215	0,092	3,293	25,53	51,891	6,275	0,036	0,333	0,235	0,419	0,078
SC1754	0,75		0,085	11,336	0,096	3,438	25,55	51,64	6,278	0,032	0,336	0,226	0,405	0,073
SC1755	0,97	183												
SC1756	0,85		0,083	11,314	0,093	3,295	25,62	51,747	6,243	0,035	0,329	0,231	0,411	0,072
SC1757	0,77		0,084	11,344	0,095	3,272	25,55	51,798	6,255	0,035	0,327	0,23	0,413	0,069
SC1758	0,943	147												
SC1759	0,76		0,081	11,22	0,092	3,273	25,6	51,849	6,289	0,034	0,327	0,228	0,411	0,064
SC1760	0,94		0,084	11,275	0,097	3,529	24,79	52,018	6,528	0,035	0,325	0,212	0,307	0,064
SC1761	0,898	148												
SC1762	0,78	209	0,082	11,262	0,094	3,268	25,72	51,679	6,183	0,035	0,328	0,234	0,417	0,169
SC1763	0,85		0,082	11,227	0,092	3,287	25,51	51,903	6,187	0,032	0,328	0,229	0,414	0,174
SC1764	0,957	165												
SC1765	0,83	205	0,08	11,185	0,092	3,287	25,66	51,724	6,223	0,034	0,332	0,237	0,421	0,172
SC1766	0,82		0,083	11,342	0,093	3,273	25,45	51,868	6,227	0,035	0,326	0,228	0,406	0,164
SC1767	0,8		0,086	11,484	0,095	3,26	25,43	51,858	6,22	0,034	0,318	0,22	0,395	0,157
SC1768	0,81	175	0,082	11,347	0,094	3,266	25,67	51,658	6,209	0,035	0,326	0,23	0,409	0,171
SC1769	0,89	142												
SC1770	0,87	220	0,084	11,376	0,095	3,266	25,57	51,685	6,214	0,035	0,329	0,232	0,415	0,171
SC1771	0,84		0,084	11,169	0,093	3,305	25,66	51,753	6,175	0,035	0,338	0,239	0,437	0,177
SC1772	0,88	169												
SC1773	0,79	212	0,083	11,247	0,097	3,296	25,51	51,792	6,207	0,036	0,336	0,236	0,432	0,178
SC1774	0,896	168												
SC1775	0,88	209	0,085	11,296	0,094	3,268	25,6	51,692	6,218	0	0,334	0,233	0,428	0,177
SC1776	0,91	209	0,084	11,209	0,092	3,283	25,64	51,693	6,217	0	0,337	0,236	0,43	0,182
SC1777	0,856	220	0,086	11,322	0,093	3,278	25,67	51,659	6,166	0,035	0,331	0,234	0,427	0,173
SC1778	0,86		0,083	11,174	0,092	3,287	25,61	51,723	6,238	0,035	0,337	0,237	0,432	0,184
SC1779	0,89	166												
SC1780	1,03	224	0,083	11,195	0,093	3,298	25,49	51,774	6,248	0,035	0,336	0,238	0,431	0,181
SC1782	0,89	216	0,084	11,279	0,093	3,271	25,69	51,64	6,182	0,036	0,331	0,235	0,426	0,171
SC1783	0,9		0,082	11,182	0,092	3,299	25,59	51,76	6,2	0,035	0,337	0,238	0,432	0,178
SC1784	1,044	197												
SC1785	1,02	202	0,085	11,295	0,094	3,296	25,54	51,752	6,186	0,035	0,336	0,235	0,433	0,177
SC1786	1,02		0,083	11,123	0,097	3,354	25,37	51,739	6,324	0,037	0,329	0,229	0,411	0,0181
SC1787	0,98		0,083	11,182	0,093	3,297	25,55	51,76	6,214	0,036	0,34	0,24	0,434	0,184
SC1788	1,05	191												
SC1789	0,379	228	0,083	11,225	0,093	3,282	25,59	51,735	6,201	0,036	0,336	0,236	0,429	0,179
SC1790	0,98		0,084	11,251	0,093	3,286	25,52	51,738	6,225	0,036	0,334	0,235	0,427	0,181
SC1791	1,07		0,083	11,172	0,097	3,345	25,35	51,765	6,322	0	0,326	0,222	0,404	0,175
SC1792	1,033	190												
SC1793	0,99		0,083	11,114	0,095	3,342	25,41	51,802	6,272	0,037	0,325	0,227	0,414	0,18
SC1794	1,02	190												
SC1795	1,19	199	0,085	11,198	0,092	3,27	25,38	51,897	6,145	0,037	0,037	0,237	0,438	0,187

SC1796	1,03		0,083	11,134	0,097	3,357	25,36	51,698	6,332	0,036	0,326	0,228	0,412	0,184
SC1797	1	191												
SC1798	1,47	211	0,086	11,338	0,095	3,25	25,32	51,952	5,979	0,036	0,036	0,233	0,431	0,18
SC1799	1,56	212	0,084	11,248	0,095	3,246	25,53	51,776	5,987	0,035	0,035	0,236	0,427	0,183
SC1800	1,05	196												
SC1801	1,48	243	0,083	11,16	0,093	3,242	25,48	51,892	6,009	0,035	0,035	0,237	0,426	0,182

Óleo de Soja Refinado

Tabela 12.4. Valores dos parâmetros das amostras utilizadas para os modelos do óleo de soja refinado, obtidos pelos métodos de referência pela Sovena Group.

Unidade	%	meqO ₂ /Kg				%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Amostra	Acidez	Peróxido	E230	E270	Anisidina	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:2 trans	C18:3	C18:3 trans	C20:0	C20:1	C22:0	C24:0
SR1563	0,038	0,32	3,53	2,86	1,75	0,09	11,785	0,071	3,822	25,508	51,168	0,038	5,896	0,454	0,337	0,21	0,367	0,155
SR1564	0,037																	
SR1565	0,034	0,16	3,17	1,93	1,28	0,087	11,405	0,069	4,057	25,009	51,56	0,066	6,241	0,428	0,312	0,185	0,305	0,128
SR1566	0,029					0,084	11,155	0,059	3,856	24,999	52,173	0,4	6,032	0,477	0,319	0,197	0,337	0,148
SR1567	0,032					0,087	11,382	0,069	3,847	24,648	52,493	0,812	6,028	0,425	0,31	0,214	0,326	0,134
SR1568	0,036					0,088	11,132	0,069	3,811	23,888	53,392	0,675	6,138	0,421	0,307	0,243	0,34	0,141
SR1569	0,035					0,09	11,125	0,068	3,809	23,816	53,488	0,659	6,159	0,407	0,302	0,247	0,342	0,155
SR1570	0,034																	
SR1571	0,03																	
SR1572	0,035					0,09	11,267	0,072	3,878	23,915	53,013	0,466	6,214	0,402	0,308	0,242	0,33	0,144
SR1573	0,034	0,08	2,94	1,17	1,14	0,087	11,216	0,07	3,989	23,942	52,952	0,45	6,334	0,401	0,307	0,233	0,321	0,136
SR1574	0,033																	
SR1575	0,027																	
SR1576	0,038					0,089	11,183	0,074	3,792	24,677	52,541	0	6,165	0,417	0,314	0,257	0,336	0,146
SR1577	0,027					0,091	11,286	0,048	3,793	23,952	53,249	0,423	6,163	0,41	0,298	0,244	0,306	0,131
SR1578	0,03					0,091	11,491	0,086	4,086	23,987	51,505	0,519	6,427	0,41	0,308	0,229	0,3	0,13
SR1579	0,043																	
SR1581	0,039																	
SR1582	0,047					0,09	11,583	0,076	4,184	24,508	51,722	0,493	6,604	0,486	0,306	0,227	0,289	0,131
SR1583	0,037																	
SR1584	0,041	0,18	2,58	1,01	1,1	0,088	11,505	0,073	4,171	24,503	51,756	0,348	6,586	0,343	0,298	0,213	0,28	0,129
SR1585	0,037					0,092	11,556	0,075	4,144	24,632	51,794	0,42	6,557	0,477	0,302	0,223	0,276	0,122
SR1586	0,031	0,14	2,54	0,99	1,14	0,087	11,442	0,073	4,195	24,22	51,875	0,634	6,78	0,374	0,301	0,207	0,29	0,081
SR1587	0,032																	
SR1588	0,033	0,28	3,09	0,94	0,53	0,083	10,95	0,079	4,015	26,574	49,581	0,639	7,515	0,632	0,298	0,249	0,249	0,057
SR1589	0,028																	
SR1590	0,037					0,087	11,581	0,073	4,175	24,066	51,687	0,271	7,092	0,522	0,256	0,178	0,248	0,054
SR1591	0,036	0,14	3,04	0,77	0,94	0,082	11,373	0,069	4,236	23,558	52,01	0,687	7,436	0,645	0,305	0,185	0,272	0,057
SR1592	0,035					0,083	11,446	0,071	4,243	23,574	52,074	0	7,42	0,665	0,295	0,188	0,254	0,055
SR1593	0,036																	
SR1594	0,025					0,078	11,201	0,072	4,293	23,491	52,127	0,28	7,492	0,592	0,312	0,198	0,283	0,068
SR1595	0,029																	
SR1596	0,033					0,08	11,145	0,071	4,28	23,445	52,15	0,367	7,486	0,57	0,31	0,2	0,286	0,074
SR1597	0,021																	
SR1598	0,038					0,087	11,706	0,08	4,227	23,272	51,809	0,151	7,452	0,54	0,317	0,201	0,28	0,083
SR1599	0,033																	
SR1600	0,026					0,088	11,73	0,08	4,229	23,252	52,009	0,139	7,449	0,536	0,309	0,188	0,284	0,08
SR1601	0,03	0,33	3,21	0,63	0,87	0,088	11,849	0,079	4,19	23,173	52,079	0,189	7,397	0,617	0,321	0,2	0,279	0,074
SR1602	0,03																	
SR1603	0,032	0,16	2,98	0,49	0,88	0,089	11,817	0,111	4,147	23,126	52,077	0,135	7,345	0,62	0,314	0,2	0,286	0,08
SR1604	0,03					0,084	11,589	0,068	4,121	23,25	52,376		7,265	0,594	0,31	0,189	0,265	0,067
SR1605	0,027																	
SR1606	0,031																	
SR1607	0,03	0,18	3,18	0,59	0,84	0,085	11,589	0,071	4,128	23,251	52,38	0,16	7,299	0,62	0,299	0,188	0,275	0,07
SR1608	0,024																	
SR1609	0,027	0,16	3,1	0,51	1,09	0,087	11,724	0,072	4,083	23,271	52,343	0,17	7,179	0,583	0,308	0,189	0,264	0,066
SR1610	0,037					0,084	11,615	0,064	4,076	23,248	52,53	0	7,213	0,626	0,304	0,186	0,247	0,064
SR1611	0,039																	
SR1612	0,026	0,24	3,21	0,6	0,61	0,082	11,587	0,06	4,041	23,265	52,703	0,16	7,188	0,672	0,294	0,179	0,237	0,055
SR1613	0,029					0,083	11,597	0,064	4,06	23,338	52,482	0,16	7,141	0,629	0,296	0,182	0,261	0,063
SR1615	0,024	0,19	3,04	0,6	0,62	0,083	11,592	0,064	4,027	23,394	52,666	0,16	7,083	0,677	0,297	0,185	0,247	0,064

SR1616	0,03					0,082	11,29	0,082	3,775	23,004	53,047	0	7,358	0,819	0,252	0,151	0,181	0,04
SR1617	0,029																	
SR1618	0,03					0,081	11,403	0,174	3,977	23,335	52,717		7,113	0,749	0,293	0,178	0,237	0,058
SR1619	0,029																	
SR1620	0,029					0,076	10,964	0,086	4,152	23,296	52,876	0,083	7,304	0,552	0,311	0,221	0,314	0,062
SR1621	0,028																	
SR1622	0,03					0,079	11,168	0,09	4,151	23,295	52,722	0,092	7,284	0,553	0,31	0,21	0,304	0,072
SR1623	0,03																	
SR1624	0,028					0,075	10,962	0,086	4,161	23,425	52,729	0,082	7,27	0,574	0,316	0,22	0,321	0,093
SR1625	0,033																	
SR1626	0,027	0,58	3,2	0,56	1,18	0,081	11,337	0,089	4,098	23,412	52,706	0,087	7,221	0,581	0,303	0,135	0,299	0,086
SR1627	0,04	0,33	3,09	0,57	1,18	0,082	11,271	0,089	4,118	23,482	52,635	0,081	7,108	0,495	0,305	0,142	0,304	0,087
SR1628	0,03					0,077	11,081	0,086	4,128	23,506	52,69	0,075	7,158	0,55	0,309	0,219	0,312	0,096
SR1629	0,032																	
SR1630	0,034	0,34	3,14	0,44	0,97	0,077	11,281	0,077	4,086	23,519	52,81	0,062	7,062	0,522	0,306	0,141	0,307	0,087
SR1631	0,033					0,078	11,269	0,079	4,091	23,441	52,801	0,06	7,136	0,556	0,302	0,137	0,303	0,093
SR1632	0,035																	
SR1633	0,029					0,079	11,144	0,086	4,113	23,524	52,651	0,075	7,14	0,549	0,312	0,223	0,314	0,098
SR1634	0,032																	
SR1635	0,029	0,91	3,18	0,79	1,11	0,074	10,97	0,075	4,018	23,317	53,211	0,271	7,099	0,559	0,311	0,146	0,324	0,097
SR1636	0,033					0,077	11,127	0,078	4,085	23,488	52,844	0,069	7,115	0,554	0,309	0,135	0,313	0,093
SR1637	0,031					0,08	11,403	0,078	4,046	23,355	52,876	0,067	7,102	0,55	0,299	0,141	0,295	0,081
SR1638	0,027					0,08	11,379	0,077	4,057	23,379	52,884	0,707	7,066	0,556	0,288	0,134	0,279	0,077
SR1639	0,025					0,08	11,41	0,074	3,985	23,264	53,228	0	7,057	0,586	0,283	0,134	0,277	0,071
SR1640	0,03					0,071	10,937	0,069	4,073	23,553	53,108	0	7,049	0,606	0,296	0,133	0,299	0,083
SR1641	0,027					0,072	10,997	0,072	4,091	23,442	52,544	0,363	7,088	0,582	0,303	0,132	0,314	0,088
SR1642	0,036																	
SR1643	0,035	0,33	3,25	0,59	1,28	0,081	11,326	0,084	4,04	22,807	53,398	0,071	7,368	0,581	0,295	0,137	0,288	0,073
SR1644	0,034	0,22	3,27	0,59	1,28	0,079	11,083	0,078	4,091	22,536	53,382	0,072	7,471	0,581	0,308	0,208	0,357	0,089
SR1645	0,028																	
SR1646	0,025	0,2	3,17	0,64	0,77	0,079	11,356	0,081	4,009	23,283	52,945	0,073	7,187	0,581	0,288	0,138	0,283	0,074
SR1647	0,032					0,079	11,224	0,077	4,009	23,027	53,239	0,081	7,251	0,589	0,299	0,142	0,295	0,085
SR1648	0,035																	
SR1649	0,029	0,14	3,02	0,78	0,93	0,08	11,363	0,087	3,992	23,443	53,013	0,067	7,101	0,586	0,285	0,134	0,284	0,074
SR1650	0,029					0,079	11,222	0,088	4,022	23,132	53,022	0,083	7,215	0,589	0,304	0,145	0,303	0,09
SR1651	0,03																	
SR1652	0,023	0,12	3,37	0,7	1,02	0,078	11,289	0,081	3,992	23,461	53,018	0,067	7,015	0,763	0,289	0,133	0,29	0,083
SR1653	0,03					0,075	11,131	0,078	4,015	23,214	53,171	0,091	7,203	0,604	0,301	0,146	0,3	0,086
SR1654	0,03					0,078	11,102	0,088	4,042	23,099	53,099	0,103	7,246	0,622	0,309	0,146	0,311	0,094
SR1655	0,024																	
SR1656	0,03					0,079	11,208	0,088	4,033	23,228	53,051	0,11	7,195	0,662	0,301	0,144	0,303	0,091
SR1657	0,026					0,077	11,096	0,086	4,052	23,352	53,049	0,116	7,181	0,685	0,307	0,148	0,315	0,094
SR1658	0,029					0,079	11,24	0,089	4,052	23,269	53,013	0,115	7,169	0,677	0,304	0,143	0,308	0,085
SR1659	0,032																	
SR1660	0,027	0,22	3,27	0,47	0,72	0,077	11,078	0,088	4,063	23,57	52,871	0,11	7,079	0,693	0,306	0,213	0,308	0,092
SR1661	0,027																	
SR1662	0,03	0,16	3,54	1,16	0,76	0,082	11,372	0,09	4,01	23,446	52,96	0,136	7,058	0,791	0,293	0,143	0,288	0,081
SR1663	0,031																	
SR1664	0,023					0,079	11,163	0,089	4,002	23,478	52,983	0,132	7,05	0,72	0,307	0,156	0,308	0,092
SR1665	0,034																	
SR1666	0,028	0,2	3,69	1,14	1,23	0,08	11,266	0,089	3,909	23,06	53,333	0,136	7,107	0,753	0,306	0,15	0,315	0,093
SR1667	0,03																	
SR1668	0,023	0,18	3,56	0,63	1,37	0,079	11,146	0,088	3,914	23,071	53,388	0,128	7,121	0,731	0,305	0,154	0,32	0,091
SR1669	0,031					0,079	11,156	0,088	3,939	23,115	53,285	0,124	7,125	0,691	0,306	0,159	0,315	0,091
SR1670	0,032																	
SR1671	0,024					0,076	10,998	0,086	3,943	23,147	53,372	0,112	7,131	0,684	0,309	0,166	0,326	0,095
SR1672	0,031	0,34	3,26	0,6	0,93	0,08	11,201	0,089	3,942	23,212	53,222	0,115	7,079	0,651	0,297	0,159	0,302	0,086
SR1673	0,03					0,08	11,178	0,088	3,934	23,116	53,308	0,117	7,112	0,674	0,302	0,164	0,317	0,093
SR1674	0,023					0,08	11,202	0,089	3,959	23,112	53,274	0,116	7,129	0,67	0,306	0,163	0,315	0,088
SR1675	0,029					0,08	11,252	0,088	3,933	23,147	53,231	0,098	7,104	0,662	0,3	0,164	0,303	0,083
SR1676	0,028					0,079	11,179	0,089	3,944	23,136	53,278	0,113	7,103	0,66	0,308	0,197	0,316	0,089
SR1677	0,031					0,079	11,22	0,09	3,931	23,165	53,213	0,12	7,085	0,661	0,301	0,197	0,298	0,083
SR1678	0,027					0,078	11,138	0,089	3,955	23,134	53,237	0,11	7,115	0,667	0,308	0,2	0,317	0,088
SR1679	0,028					0,078	11,161	0,09	3,952	23,293	53,154	0,129	7,041	0,735	0,303	0,202	0,309	0,087
SR1680	0,033					0,081	11,267	0,089	3,937	23,121	53,276	0,113	7,11	0,662	0,297	0,199	0,297	0,077
SR1681	0,026					0,081	11,258	0,089	3,94	23,147	53,211	0,117	7,086	0,661	0,297	0,199	0,3	0,078
SR1682	0,032					0,08	11,199	0,09	4,044	23,394	52,888	0,179	7,059	0,828	0,305	0,198	0,319	0,083
SR1683	0,031					0,08	11,321	0,09	4,053	23,462	52,76	0,178	7,035	0,825	0,303	0,198	0,314	0,076
SR1684	0,03					0,08	11,33	0,091	4,056	23,455	52,807	0,188	7,057	0,83	0,3	0,196	0,305	0,074
SR1685	0,029					0,083	11,293	0,096	3,785	24,464	52,184	0,281	6,597	0,845	0,322	0,21	0,364	0,093
SR1686	0,027																	

SR1687	0,031	0,23	3,31	0,941	1,42	0,085	11,308	0,097	3,729	24,721	52,01	0,138	6,499	0,732	0,326	0,215	0,373	0,101
SR1688	0,031					0,085	11,37	0,097	3,733	24,545	52,13	0,154	6,546	0,763	0,323	0,211	0,369	0,092
SR1689	0,03																	
SR1690	0,027	0,26	3,23	0,99	1,35	0,085	11,375	0,098	3,72	24,637	52,126	0,134	6,506	0,726	0,323	0,21	0,364	0,095
SR1691	0,027					0,087	11,538	0,096	3,721	24,502	52,285	0,162	6,582	0,756	0,318	0,177	0,356	0,086
SR1692	0,029																	
SR1693	0,032	0,24	3,36	1,25	1,23	0,087	11,426	0,098	3,706	24,623	52,155	0,151	6,509	0,749	0,32	0,208	0,366	0,101
SR1694	0,031					0,087	11,488	0,098	3,737	24,515	52,197	0,161	6,579	0,76	0,322	0,177	0,369	0,092
SR1695	0,029	0,46	3,05	0,96	1,26	0,086	11,381	0,097	3,724	24,568	52,198	0,154	6,546	0,729	0,322	0,21	0,37	0,098
SR1696	0,033	0,34	3,04	0,86	1,29	0,085	11,334	0,097	3,82	24,735	51,917	0,14	6,498	0,734	0,332	0,211	0,376	0,098
SR1697	0,028					0,087	11,326	0,098	3,889	24,886	51,691	0,259	6,464	0,779	0,336	0,213	0,372	0,094
SR1698	0,029																	
SR1699	0,021					0,089	11,381	0,0096	4,288	25,578	50,705	0,267	6,261	0,758	0,369	0,219	0,398	0,101
SR1700	0,032					0,089	11,321	0,097	4,397	25,927	50,374	0,17	6,128	0,752	0,392	0,224	0,408	0,153
SR1701	0,023																	
SR1702	0,032					0,08	10,961	0,092	3,927	25,515	51,491	0,172	6,266	0,778	0,377	0,231	0,432	0,149
SR1703	0,028																	
SR1704	0,029					0,082	11,158	0,094	3,884	25,423	51,498	0,16	6,267	0,769	0,364	0,224	0,413	0,147
SR1705	0,026																	
SR1706	0,03					0,085	11,329	0,094	3,808	25,252	51,583	0,173	6,292	0,765	0,352	0,217	0,402	0,139
SR1708	0,027	0,56	3,46	1,49	2,11	0,081	11,088	0,086	3,588	25	51,896	0,251	6,445	0,83	0,345	0,229	0,404	0,152
SR1709	0,031					0,085	11,348	0,096	3,749	25,117	51,866	0,165	6,347	0,767	0,347	0,182	0,395	0,143
SR1711	0,028	0,38	3,18	1,41	1,79	0,081	11,071	0,095	3,59	25,007	51,953	0,213	6,783	0,703	0,342	0,228	0,404	0,154
SR1712	0,033					0,084	11,238	0,096	3,697	25,054	51,91	0,162	6,355	0,752	0,345	0,216	0,397	0,143
SR1713	0,027	0,58	3,43	1,45	1,99	0,084	11,27	0,097	3,796	24,967	51,844	0,146	6,431	0,7	0,348	0,218	0,396	0,145
SR1714	0,024																	
SR1715	0,029	0,5	3,43	1,43	1,23	0,084	11,35	0,096	3,829	24,89	51,712	0,152	6,459	0,709	0,348	0,216	0,396	0,158
SR1716	0,032					0,085	11,178	0,098	3,751	25,122	51,73	0,157	6,358	0,714	0,354	0,221	0,414	0,154
SR1717	0,03																	
SR1718	0,029																	
SR1719	0,029					0,087	11,299	0,098	3,785	24,968	51,764	0,161	6,402	0,71	0,346	0,217	0,407	0,156
SR1720	0,031																	
SR1721	0,03	0,26	3,44	1,24	1,4	0,085	11,246	0,095	3,551	25,364	51,803	0,157	6,251	0,69	0,344	0,227	0,417	0,155
SR1722	0,028																	
SR1723	0,032	0,2	3,44	0,97	0,98	0,083	11,274	0,091	3,305	25,6	51,963	0,177	6,144	0,764	0,333	0,238	0,419	0,153
SR1725	0,032					0,082	11,168	0,091	3,298	25,621	51,892	0,128	6,137	0,606	0,337	0,24	0,42	0,168
SR1726	0,035																	
SR1727	0,034					0,084	11,259	0,095	3,303	25,57	51,82	0,124	6,145	0,612	0,336	0,235	0,419	0,167
SR1728	0,036																	
SR1729	0,038					0,084	11,296	0,095	3,323	25,462	51,828	0,189	6,156	0,756	0,331	0,23	0,411	0,17
SR1730	0,033																	
SR1731	0,033					0,084	11,18	0,096	3,35	25,497	51,776	0,153	6,192	0,656	0,33	0,229	0,413	0,175
SR1732	0,031																	
SR1733	0,033					0,084	11,189	0,095	3,369	25,404	51,868	0,168	6,224	0,715	0,327	0,23	0,408	0,18
SR1734	0,032																	
SR1735	0,031	0,38	4,32	0,9	1,34	0,084	11,232	0,097	3,37	25,408	51,833	0,436	6,153	1,221	0,328	0,23	0,407	0,175
SR1736	0,029																	
SR1737	0,035	0,24	3,49	1,08	1,87	0,081	10,999	0,095	3,37	25,513	51,823	0,122	6,226	0,588	0,333	0,235	0,413	0,175
SR1738	0,036					0,084	11,161	0,096	3,365	25,417	51,806	0,14	6,226	0,628	0,331	0,229	0,408	0,176

Óleo de Soja de Processo

Tabela 12.5. Valores dos parâmetros das amostras utilizadas para os modelos do óleo de soja de processo, obtidos pelos métodos de referência pela Sovena Group.

Unidade	%	ppm	mg/Kg	Unidade	%	ppm	mg/Kg	Unidade	%	ppm	mg/Kg	Unidade	%	ppm	mg/Kg
Amostra	Acidez	Fósforo	Sabão	Amostra	Acidez	Fósforo	Sabão	Amostra	Acidez	Fósforo	Sabão	Amostra	Acidez	Fósforo	Sabão
SP1638	0,023	3,8	319	SP2444		0,3		SP2505		0,3	4	SP2568		0,2	
SP2384		0,3		SP2445		0,3	3	SP2506	0,022	13	269	SP2569		1	5
SP2385		0,3	3	SP2446	0,017	3,7	122	SP2507	0,022	9	203	SP2570	0,015	4,6	220
SP2386	0,026	7,1	7,1	SP2447	0,017	15,5	303	SP2508		0,2		SP2571	0,014	4,3	163
SP2387	0,023	6,8	6,8	SP2448		0,3		SP2509		0,2	7	SP2572		0,3	
SP2388		0,3		SP2449		0,2	5	SP2510	0,02	8,9	146	SP2573		0,3	7
SP2389		0,3	4	SP2450	0,016	5,8	155	SP2511	0,02	10,7	222	SP2574	0,02	4,1	195
SP2390	0,022	5,5	190	SP2451	0,015	8,9	204	SP2512		0,3		SP2575	0,015	3,8	169

SP2391	0,019	6,8	201	SP2452		0,3		SP2513		0,3	6	SP2576		0,2	
SP2392		0,9		SP2453		0,3	5	SP2514	0,028	7,6	174	SP2577		0,2	19
SP2393		0,9	2	SP2454	0,023	10,3	155	SP2515	0,025	8,8	172	SP2578	0,031	21,7	1464
SP2394	0,016	1,9	165	SP2455	0,019	11,6	133	SP2516		0,2		SP2579	0,026	14,8	841
SP2395	0,012	4,6	175	SP2456		0,2		SP2517		0,2	8	SP2580		0,3	
SP2396		0,7		SP2457		0,2	6	SP2518		9,1	306	SP2581		0,3	6
SP2397		0,7	3	SP2458	0,014	8	183	SP2519		15,8	298	SP2582	0,021	6	189
SP2398	0,017	2,2	169	SP2459	0,017	9,1	143	SP2520		0,2		SP2583	0,018	3,6	162
SP2399	0,018	2,9	166	SP2460		0,3		SP2521		0,2	4	SP2584		0,2	
SP2400		0,8		SP2461		0,3	4	SP2522	0,019	12,9	197	SP2585		0,2	7
SP2401		0,8	3	SP2462	0,026	9	192	SP2523	0,019	13,5	196	SP2586	0,02	4,9	194
SP2402	0,019	0,8	153	SP2463	0,022	11,3	172	SP2524		0,2		SP2587	0,018	2,6	141
SP2403	0,016	0,8	178	SP2464		0,2		SP2525		0,2	12	SP2589		0,2	37
SP2404		0,8		SP2465		0,2	8	SP2526	0,018	8	151	SP2590	0,016	7,6	508
SP2405		0,8	7	SP2466	0,017	11,6	213	SP2527	0,018	10,3	220	SP2591	0,016	2,1	234
SP2406	0,018	6	191	SP2467	0,018	14,2	249	SP2528		0,2		SP2592		0,2	
SP2407	0,022	0,8	91	SP2468		0,4		SP2529		0,2	9	SP2593		0,2	9
SP2408		0,8		SP2469		0,8	9	SP2530	0,028	9,7	169	SP2594	0,039	14,7	522
SP2409		0,8	26	SP2470	0,023	16,7	189	SP2531	0,029	10,3	217	SP2595	0,03	4,7	120
SP2411	0,017	1,5	149	SP2471	0,027	19,7	198	SP2532		0,2		SP2596		0,2	
SP2412		1		SP2472		0,2		SP2533		0,2	13	SP2597		0,2	4
SP2413		0,9	6	SP2473		0,2	4	SP2534	0,025	21	338	SP2598	0,024	0,2	175
SP2414	0,013	6,6	184	SP2474	0,022	16	243	SP2535	0,024	15,2	264	SP2599	0,023	0,2	114
SP2415	0,014	2,5	130	SP2475	0,021	20,5	248	SP2536		0,2		SP2600		0,2	
SP2416		0,8		SP2476		0,2		SP2537		0,2	12	SP2601		0,2	4
SP2417		0,8	6	SP2477		0,2	7	SP2538	0,022	15	285	SP2602	0,022	1,4	184
SP2418	0,024	5,8	218	SP2478	0,026	8,9	107	SP2539	0,023	11,2	211	SP2603	0,021	0,2	93
SP2419	0,024	3	130	SP2479	0,023	11,7	125	SP2540		0,2		SP2604		0,6	
SP2420		0,3		SP2480		0,3		SP2541		0,2	0	SP2605		0,2	8
SP2421		0,3	3	SP2481		0,3	5	SP2542	0,02	4	143	SP2606	0,023	3,3	175
SP2422	0,031	6,3	197	SP2482	0,02	4,9	139	SP2543	0,018	5,4	263	SP2607	0,028	1,1	99
SP2423	0,031	1,3	144	SP2483	0,018	4,5	106	SP2544		0,2		SP2608		2,2	
SP2424		0,3		SP2484		0,2		SP2546	0,023	7,3	335	SP2609		3,2	7
SP2425		0,3	6	SP2485		0,2	6	SP2547	0,022	5,1	246	SP2610	0,022	7,5	171
SP2426	0,023	8,7	226	SP2486	0,023	4,5	223	SP2548		0,2		SP2611	0,022	6,7	107
SP2427	0,02	10,4	240	SP2487	0,022	3,6	308	SP2549		0,2	6	SP2612		1,6	
SP2428		0,2		SP2488		0,3		SP2550	0,017	4,1	197	SP2613		1,1	10
SP2429		0,2	7	SP2489		0,3	5	SP2551	0,014	7,2	277	SP2614	0,015	8,6	211
SP2430	0,017	2,6	127	SP2490	0,029	6,1	109	SP2552		0,2		SP2615	0,018	6,7	260
SP2431	0,014	4,2	179	SP2491	0,024	4,9	104	SP2553		0,2	6	SP2616		0,5	
SP2432		0,2		SP2492		0,2		SP2554	0,022	5,6	240	SP2617		0,3	11
SP2433		0,2	8	SP2493		0,2	6	SP2555	0,023	0,9	118	SP2618	0,023	14,9	443
SP2434	0,16	7,1	182	SP2494	0,018	6,8	147	SP2556		0,2		SP2619	0,019	5,6	178
SP2435	0,018	3,8	185	SP2495	0,016	3,1	122	SP2557		0,2	29	SP2620		2,3	
SP2436		0,3		SP2496		0,2		SP2558	0,017	4,6	239	SP2621		0,3	15
SP2437		0,3	7	SP2497		0,2	4	SP2560		0,2		SP2622	0,045	29	1845
SP2438	0,014	4,7	145	SP2498	0,02	3,8	139	SP2561		0,2	9	SP2623	0,031	6	177
SP2439	0,018	3,5	144	SP2499	0,019	0,2	76	SP2562	0,022	0,2	185				
SP2440		0,2		SP2500		0,2		SP2564		0,2					
SP2441		0,2	4	SP2501		0,2	6	SP2565		0,2	9				
SP2442	0,023	3	140	SP2502	0,023	7,6	154	SP2566	0,019	0,2	175				
SP2443	0,019	2,6	139	SP2503	0,025	4,9	233	SP2567	0,02	0,2	385				

Óleo de Colza Crú

Tabela 12.6. Valores dos parâmetros das amostras utilizadas para os modelos do óleo de colza crú, obtidos pelos métodos de referência pela Sovena Group.

Unidade	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Amostra	Acidez	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C18:3 trans	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1	C24:0

CC79	1,07	0,05	4,27	0,22	1,79	61,09	19,63	9,67	0	0,58	1,18	0,32	0,12	0,15
CC80	1,11	0,05	4,23	0,22	1,77	61,32	19,52	9,81	0	0,57	1,16	0,3	0,04	0,14
CC242	1,04	0,055	4,753	0,227	1,69	60,72	21,654	7,984	0,055	0,491	1,138	0,272	0,195	0,145
CC243	0,81	0,054	4,608	0,23	1,511	62,47	19,634	8,757	0,074	0,074	1,196	0,223	0,15	0,071
CC244	0,9	0,059	4,705	0,24	1,521	62,05	19,731	8,887	0,078	0,463	1,185	0,227	0,156	0,076
CC245	1,02	0,053	4,0688	0,212	1,572	61,86	20,58	8,426	0,064	0,486	1,139	0,256	0,157	0,068
CC246	1	0,053	4,56	0,221	1,685	62,17	20,146	8,508	0,063	0,515	1,13	0,266	0,11	0,095
CC247	0,96	0,053	4,588	0,221	1,623	62,07	20,144	8,603	0,068	0,498	1,139	0,259	0,131	0,089
CC248	1,162	0,052	4,542	0,22	1,542	62,13	19,839	8,835	0,066	0,499	1,212	0,268	0,178	0,112
CC249	1,547	0,056	4,659	0,223	1,542	62,12	19,9	8,804	0,062	0,479	1,172	0,246	0,166	0,092
CC250	0,947	0,054	4,61	0,224	1,534	62,12	19,817	8,861	0,067	0,484	1,193	0,254	0,174	0,095
CC251	1,16	0,052	4,542	0,22	1,542	62,13	19,839	8,835	0,066	0,499	1,212	0,268	0,178	0,112
CC252	1,39	0,056	4,702	0,22	1,491	62,15	19,839	8,869	0,03	0,463	1,155	0,244	0,16	0,102
CC253	1,311	0,054	4,67	0,227	1,499	62,19	19,845	8,8	0,058	0,471	1,156	0,248	0,165	0,103
CC254	0,77	0,06	5,187	0,239	1,679	62,15	20,539	7,714	0,465	1,006	0,221	0,063	0,071	0,068
CC255	0,571													
CC256	0,782	0,049	4,219	0,229	1,862	63,14	19,056	8,009	0,087	0,594	1,134	0,308	0	0,144
CC257	0,65	0,046	4,043	0,207	1,774	62,28	19,307	9,527	0,091	0,582	1,166	0,303	0,059	0,191

12.1.3. Azeite

No gráfico seguinte, encontra-se um espectro de todas as amostras de azeite utilizadas no desenvolvimento de modelos.

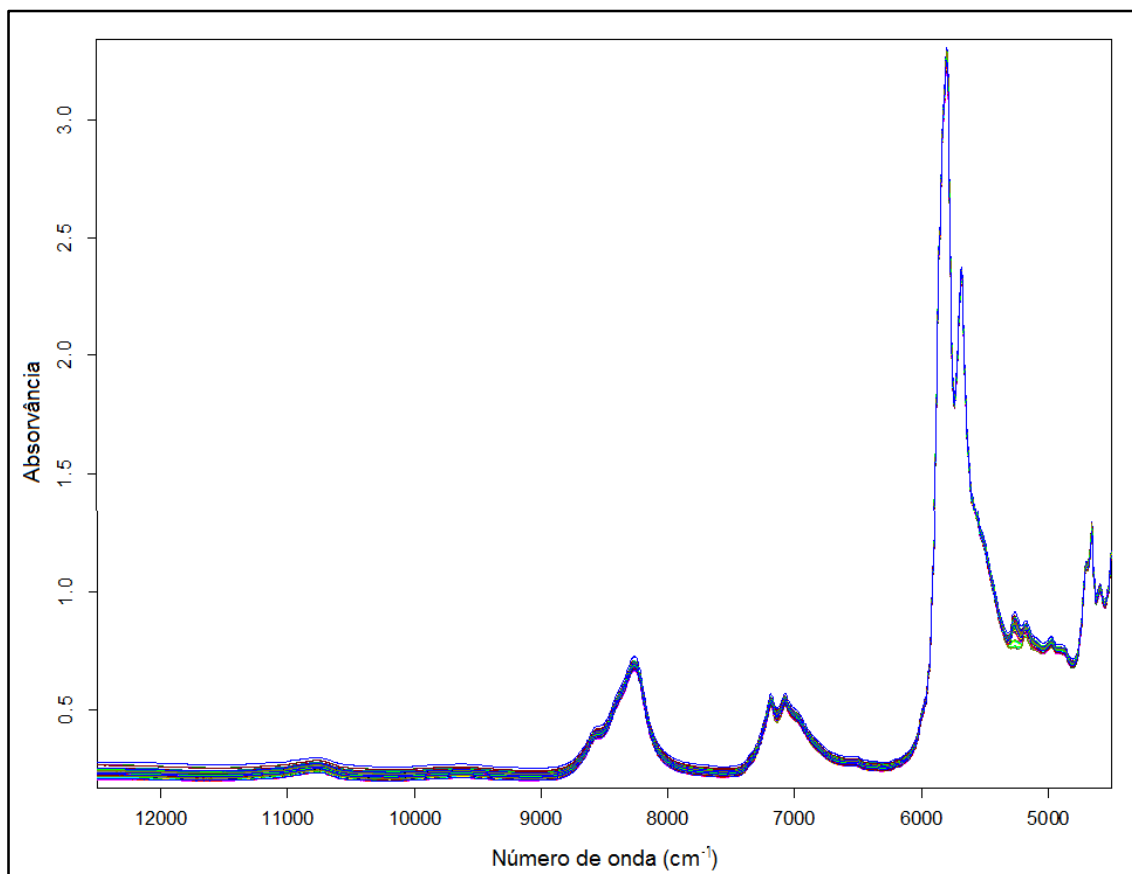


Figura 12.1. Espectro de todas as amostras de azeite.

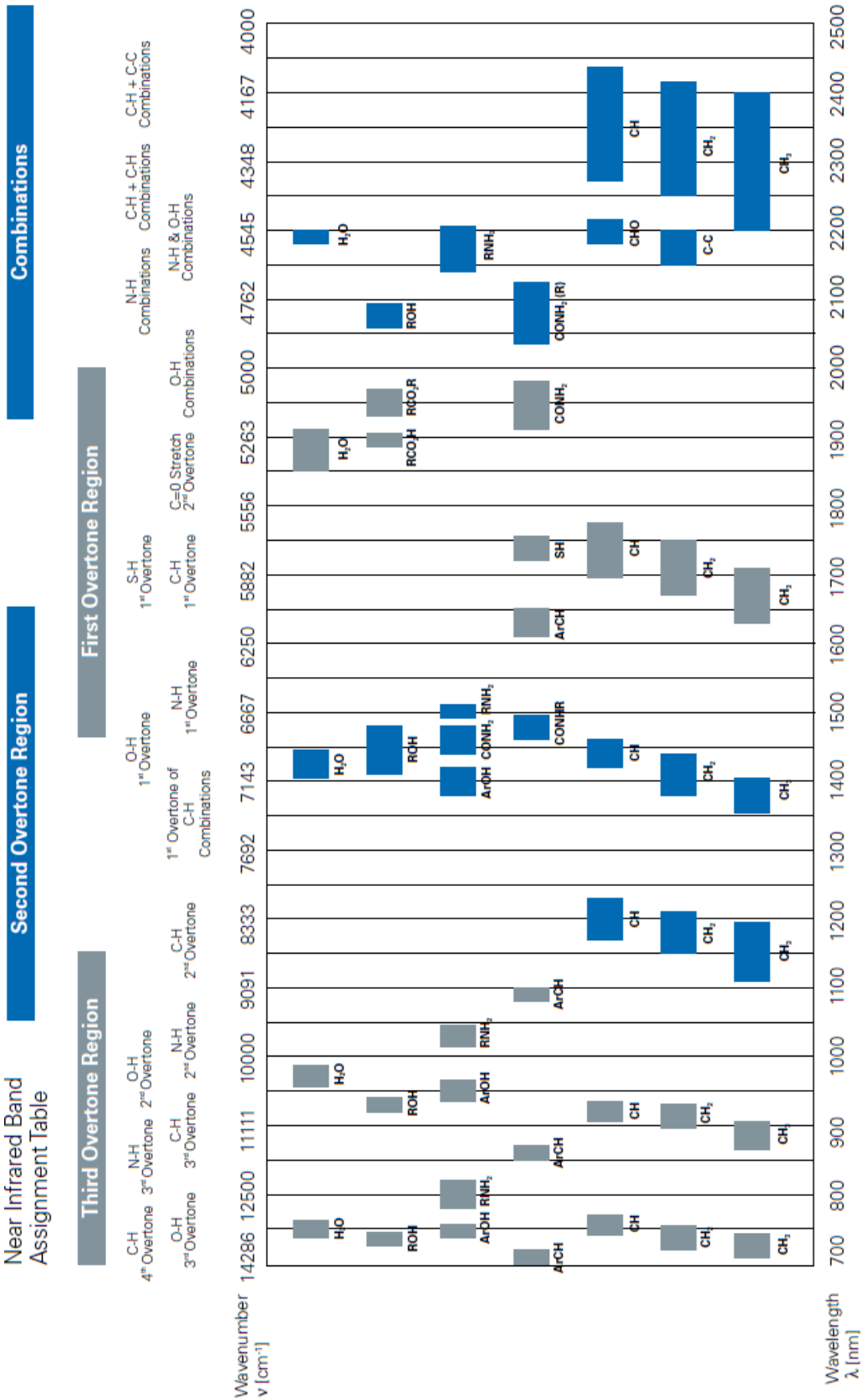
Na tabela seguinte, encontra-se os valores dos vários parâmetros dessas amostras.

Tabela 12.7. Valores dos parâmetros das amostras utilizadas para os modelos do Azeite, obtidos pelos métodos de referência pela Sovena Group.

Unidade	%	meqO ₂ /Kg			%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm
Amostra	Acidez	Peroxidos	K270	K232	C14:0	C16:0	C16:1	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C24:0	Colesterol	Campesterol	Estigmasterol	β-Sitosterol	Δ-7-Estigmasterol	Eritrodio Uvaol + Esterois Total	
33	0,31	6,7	0,14	2,04	0,02	15,1	1,5	0,1	0,2	2,5	69,7	9,2	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3,1	0,7	95	0,3	1,8	1703
34	0,24	7	0,16	2,08	0,01	13,8	1,4	0,1	0,3	2,2	73,3	7	0,7	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	3,3	1,1	94,4	0,2	2,1	1852
36	0,3	2,6	0,25	1,9	0,01	11,6	1	0,1	0,2	2,9	75,7	6,7	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	2,9	0,9	94,7	0,4	3,3	1416
100	0,32	5,9	0,1	1,7	0,01	14	1,4	0,1	0,3	2,2	71,3	9	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3	0,8	94,9	0,3	2,7	1613
151	0,34	3,4	0,11	1,92	0,01	13,4	1,4	0,1	0,2	1,9	71,1	10	0,7	0,4	0,3	0,1	0,2	0,1	3,4	0,9	94,4	0,3	1,9	1368
195	0,3	2,6	0,25	1,9	0,01	11,6	1	0,1	0,2	2,9	75,7	6,7	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	2,9	0,9	94,7	0,4	3,3	1416
200	0,21	6,6	0,1	1,62	0,03	19	2,6	0,2	0,3	1,6	63,2	11,7	0,7	0,3	0,2	0,1	0	0,2	4	0,7	93,8	0,2	1,9	1675
201	0,25	5,8	0,12	1,81	0,01	11,8	1	0,1	0,2	3,1	76,5	5,8	0,7	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	2,8	0,7	94,8	0,4	1,8	1376
238	0,28	7,7	0,12	1,78	0,02	16,1	2	0,1	0,3	1,8	66,3	11,8	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3,2	0,8	94,8	0,3	2,2	1840
293	0,22	4,8	0,12	1,79	0,01	12	0,9	0,1	0,1	3	76,6	5,8	0,7	0,3	0,2	0,1	0	0,1	3,2	0,6	95,4	0,2	2,1	1461
389	0,62	6,1	0,12	1,66	0,01	10,1	0,8	0,1	0,2	2	77,6	7,6	0,6	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	3,4	1	94,5	0,2	4	1539
403	0,22	8,5	0,14	1,89	0,01	13	1,3	0,1	0,2	2,1	70,6	8,7	0,6	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3,2	0,6	95,4	0,2	2,1	1461
409	0,29	7,3	0,13	1,73	0,02	17,1	1,7	0,1	0,3	1,9	69,3	8,2	0,7	0,2	0,2	0,1	0	0,1	3,2	0,9	94,9	0,3	2,5	1623
431	0,32	7	0,14	1,9	0,01	13,8	1,4	0,1	0,2	1,9	72	9	0,6	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3,4	0,9	94,5	0,3	1,9	1402
449	0,23	6,2	0,08	1,8	0,03	16,6	2,2	0,1	0,3	1,8	65,7	11,7	0,7	0,3	0,3	0,1	0,1	0,2	4	0,7	93,8	0,2	1,9	1675
451	0,18	7,2	0,13	1,86	0,01	13,1	1,2	0,1	0,3	2	73,5	8,3	0,6	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3,3	1	94,6	0,3	2,2	1564
476	0,19	8	0,11	1,7	0,01	12,8	1,2	0,1	0,3	2,1	75	6,7	0,7	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	3,5	1,2	93,6	0,3	1,9	1880
525	0,28	7,8	0,14	2,05	0,01	13	1,3	0,1	0,2	2,4	73,8	7,1	0,8	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3	0,9	94,9	0,3	1,9	1508
535	0,18	7,2	0,14	1,81	0,01	11,5	1	0,1	0,1	3,2	76,4	6,1	0,8	0,4	0,3	0,1	0,1	0,2	3	0,7	94,6	0,4	1,8	1393
557	0,19	9,4	0,12	2,1	0,01	13,3	1,2	0,1	0,3	1,9	70,8	8,3	0,6	0,4	0,3	0,1	0	0,1	3,3	1	94,6	0,3	2,2	1564
559	0,21	7,2	0,13	1,75	0,01	11,9	1	0,1	0,1	3,1	75,9	5,9	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,2	3	0,7	94,6	0,4	1,8	1393
627	0,32	7,1	0,12	1,83	0,01	12,7	1,3	0,1	0,3	2,4	74,8	6,8	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0	3,2	0,9	94,9	0,2	1,8	1667
639	0,05	0,5	0,3	1,87	0,01	11,1	0,9	0,1	0,1	3,1	76,2	7	0,6	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	2,9	1,3	94,6	0,4	2,8	1318
640	0,18	6	0,25	2,1	0,01	12,5	1,1	0,1	0,2	2,8	75,1	6,5	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3	1	94,9	0,4	3,7	1277
666	0,33	3,4	0,26	1,9	0,01	13,5	1,4	0,1	0,2	2,5	74,3	6,4	0,7	0,3	0,2	0,1	0	0,1	3	1	94,8	0,3	3,8	1319
690	0,23	6,2	0,13	1,66	0,02	12,2	1,1	0,1	0,2	3	76,1	5,5	0,8	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	2,8	0,7	95,3	0,3	2	1558
696	0,24	3,7	0,17	1,83	0,01	11,4	1	0,1	0,1	3,1	77,3	5,4	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	2,8	0,7	95,3	0,3	2	1558
707	0,33	3,4	0,26	1,9	0,01	13,5	1,4	0,1	0,2	2,5	74,3	6,4	0,7	0,3	0,2	0,1	0	0,1	3	1	94,8	0,3	3,8	1319
739	0,06	0,3	0,33	1,99	0,02	11	0,9	0,1	0,2	3,2	75,7	7,1	0,7	0,4	0,3	0,1	0	0	2,8	1,4	94,9	0,3	3	1229
765	0,2	4,3	0,22	1,62	0,01	11,4	1	0,1	0,1	3	76,9	6	0,6	0,4	0,3	0,1	0	0,1	2,9	0,9	94,7	0,3	3,5	1514
786	0,34	3,4	0,13	1,79	0,01	12,3	1,1	0,1	0,2	3	74,7	7,1	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	2,7	0,7	95,5	0,3	2	1333
789	0,31	6,5	0,14	1,86	0,02	15	1,5	0,1	0,3	2,2	72,5	6,6	0,3	0,4	0,4	0,1	0,1	0	3,2	0,9	94,9	0,2	1,8	1667
800	0,21	6,6	0,1	1,62	0,03	19	2,6	0,2	0,3	1,6	63,2	11,7	0,7	0,3	0,2	0,1	0	0,2	4	0,7	93,8	0,2	1,9	1675
836	0,28	3,9	0,1	1,64	0,01	12,8	1,1	0,1	0,2	3	74,2	7,1	0,7	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	2,7	0,8	95	0,3	1,6	1400
881	0,33	5,9	0,11	1,66	0,02	13,7	1,3	0,1	0,2	2,5	72,1	8,6	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3,3	0,7	94,9	0,3	1,5	1697
892	0,28	3,9	0,15	1,78	0,01	12,5	1,1	0,1	0,2	3	74,6	6,8	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	2,7	0,8	95	0,3	1,6	1397
949	0,29	7,1	0,13	1,74	0,01	11,4	0,9	0,1	0,2	3,1	75,8	6,7	0,7	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	2,8	0,8	95,3	0,3	3	1341
951	0,16	6,4	0,1	1,72	0,02	17,8	1,9	0,1	0,3	1,7	64,8	11,7	0,7	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	3,5	1	94,2	0,4	2	1630
1087	0,21	3,8	0,12	1,67	0,01	11	0,8	0,1	0,1	3,2	77,7	5,5	0,7	0,3	0,2	0,1	0	0,1	3,1	0,6	95,1	0,3	2,2	1414
1113	0,2	5,5	0,19	1,69	0,01	11,4	1	0,1	0,2	3	76,1	6,2	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3,1	1	95	0,3	3,5	1495

1137	0,26	4,8	0,1	1,6	0,01	10,9	0,9	0,1	0,1	3,2	77,8	5,3	0,7	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	3,1	0,8	95	0,4	1,9	1421
1165	0,29	4,6	0,12	1,56	0,01	11	0,9	0,1	0,1	3,3	76,4	6,5	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,2	3,1	0,7	93,7	0,3	2,8	1345
1206	0,24	4,6	0,1	1,58	0,01	11,9	1,1	0,1	0,1	2,9	76,1	6,1	0,8	0,4	0,3	0,1	0	0,2	3,2	0,7	94,5	0,3	1,5	1699
1208	0,19	8	0,11	1,7	0,01	12,8	1,2	0,1	0,3	2,1	75	6,7	0,7	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	3,5	1,2	93,6	0,3	1,9	1880
1214	0,33	14,4	0,12	2,09	0,01	16,9	2	0,1	0,2	1,9	63,2	13,2	0,8	0,3	0,2	0,1	0	0,1	3,8	0,9	93,5	0,3	2,1	1835
1261	0,25	6,7	0,15	1,89	0,01	12,9	1,2	0,1	0,2	3,2	72,7	7,5	0,9	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	2,9	0,9	95,1	0,3	1,8	1791
1269	0,23	6,9	0,11	1,52	0,02	13,7	1,4	0,1	0,3	2,4	71,1	9,1	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3,2	1,1	94,6	0,2	2,4	1646
1285	0,35	5,8	0,17	1,83	0,02	12,9	1,2	0,1	0,2	2,6	74,3	7	0,7	0,4	0,3	0,1	0	0,1	3,1	0,9	94,9	0,3	2,3	1448
1340	0,23	7,1	0,12	1,51	0,02	11,3	0,9	0,1	0,1	3,3	76,7	6	0,7	0,4	0,2	0,1	0	0,1	3,1	0,7	95,1	0,3	2,2	1834
1359	0,28	7	0,14	1,7	0,01	10,4	0,7	0,1	0,2	3,1	76,2	7,3	0,8	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	2,9	0,6	95,2	0,3	3,2	1268
1394	0,24	6	0,11	1,64	0,01	12,1	1	0,1	0,2	2,8	76,1	5,9	0,6	0,4	0,3	0,1	0,1	0,2	3,2	0,7	94,7	0,4	1,9	1368
1395	0,4	3,6	0,36	1,96	0,01	11,9	1,1	0,1	0,2	2,9	75,2	6,8	0,6	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	3,2	1	94,6	0,3	3,2	1349
1398	0,26	6,7	0,25	1,95	0,01	12,2	1,1	0,1	0,2	2,8	75	7	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3,1	1	94,7	0,3	3,8	1402
1410	0,28	6,3	0,12	1,69	0,01	11,8	1,1	0,1	0,2	3	74,4	7,7	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0	3,1	0,8	94,9	0,3	1,9	1390
1420	0,21	11,8	0,14	1,86	0,03	14,7	1,3	0,1	0,3	2	74,1	6	0,7	0,4	0,2	0,1	0	0,1	4	1,1	93,6	0,3	2,5	1347
1445	0,39	7	0,11	1,62	0,02	13,7	1,4	0,1	0,2	2,2	71,8	8,7	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,11	3,4	1	94,4	0,3	2,1	1700
1459	0,19	5,3	0,11	1,72	0,01	11,5	1	0,1	0,2	2,8	77	5,9	0,6	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	3,2	0,7	95	0,3	1,7	1427
1501	0,38	6,5	0,11	1,8	0,02	14,4	1,4	0,1	0,2	2,1	71,8	8,5	0,7	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	3,4	1	94,4	0,3	2,1	1702
1529	0,37	6,6	0,12	1,72	0,02	13,2	1,3	0,1	0,2	2,2	72,7	8,7	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3,4	1	94,4	0,3	2,1	1699
1560	0,39	6,7	0,26	2	0,02	12,5	1,1	0,1	0,2	2,8	74,6	6,9	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3,3	1	94,6	0,3	3,1	1306
1576	0,21	5,5	0,12	1,69	0,01	10,6	0,8	0,1	0,1	3,3	76,9	6,2	0,8	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3	0,7	94,9	0,3	2,1	1453
1630	0,23	6,9	0,11	1,52	0,02	13,7	1,4	0,1	0,3	2,4	71,1	9,1	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3,2	1,1	94,6	0,2	2,4	1646
1661	0,21	5,5	0,12	1,69	0,01	10,6	0,8	0,1	0,1	3,3	76,9	6,2	0,8	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3	0,7	94,9	0,3	2,1	1453
1692	0,39	6,7	0,26	2	0,02	12,5	1,1	0,1	0,2	2,8	74,6	6,9	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3,3	1	94,6	0,3	3,1	1306
1728	0,23	6,8	0,16	1,73	0,01	12,1	1,1	0,1	0,2	2,8	75,6	6,8	0,6	0,4	0,3	0,1	0,1	0	3,2	0,8	94,8	0,4	1,9	1283
1833	0,29	7,1	0,14	1,92	0,01	10,6	0,8	0,1	0,2	3,1	75,6	7,3	0,8	0,4	0,3	0,1	0	0,1	3	0,7	94,9	0,3	2	1258
1877	0,16	8	0,26	2,22	0,01	11,3	0,9	0,1	0,1	3,3	76,7	5,8	0,7	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	3,1	1	95	0,5	3,4	1306
1918	0,22	7,9	0,15	1,75	0,01	10,6	0,9	0,1	0,1	3,2	77,7	5,9	0,7	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	3,2	0,7	95	0,3	1,6	1320
1919	0,21	6,9	0,13	1,61	0,01	12,7	1,1	0,1	0,2	2,2	73,3	8,8	0,7	0,4	0,3	0,1	0	0,1	3,4	0,9	94,4	0,3	2	1357
1920	0,25	8,6	0,13	2	0,01	12,7	1,1	0,1	0,2	2,6	74,8	7	0,7	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	3,1	0,9	94,9	0,3	2	1325
1931	0,1	3,2	0,4	1,9	0,02	11,6	1	0,1	0,2	3,1	75,5	7,1	0,6	0,4	0,2	0,1	0	0,1	3,1	1,2	94,8	0,4	2,3	1106
1933	0,08	5,2	0,48	1,95	0,01	10,9	1	0,1	0,1	3,2	75,6	7,5	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3	1,3	94,8	0,4	2,7	1208
1988	0,26	7,6	0,14	1,92	0,02	14,5	1,3	0,1	0,2	2,4	72,9	7,4	0,7	0,3	0,2	0,1	0	0,1	3,2	0,8	94,7	0,3	1,9	1555
2021	0,23	5,7	0,12	1,53	0,02	11,6	1,1	0,1	0,2	3,1	75,4	6,9	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0	3,3	0,7	95	0,3	1,7	1252
2023	0,17	4,4	0,24	1,89	0,01	10,8	0,9	0,1	0,1	3,4	77,5	5,7	0,7	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	3,1	1	94,5	0,4	2,7	1253
2034	0,23	5,7	0,12	1,53	0,02	11,6	1,1	0,1	0,2	3,1	75,4	6,9	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0	3,3	0,7	95	0,3	1,7	1252
2097	0,24	5,1	0,12	1,66	0,01	12,4	1,1	0,1	0,1	3,3	76,3	5,5	0,7	0,4	0,2	0,1	0	0	3,3	0,7	95	0,3	1,7	1252
2138	0,25	7,9	0,12	1,75	0,01	11,8	1,1	0,1	0,2	3	75,8	6,4	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3,1	0,6	94,7	0,2	1,8	1283
2139	0,21	5,9	0,13	1,58	0,01	11,2	0,9	0,1	0,1	3,3	78,4	4,6	0,7	0,3	0,2	0,1	0	0,2	3,2	0,7	95	0,3	1,7	1235
2140	0,25	7,9	0,12	1,75	0,01	11,8	1,1	0,1	0,2	3	75,8	6,4	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	3,1	0,6	94,7	0,2	1,8	1283
2222	0,3	4,5	0,3	2,42	0,01	11,3	1	0,1	0,2	3	76,2	7	0,6	0,4	0,2	0,1	0	0,1	3	1	94,6	0,3	2,6	1357

12.2. Anexo B: Tabela NIR



12.3. Anexo C: Retas de calibração dos Modelos

12.3.1. Girassol Crú

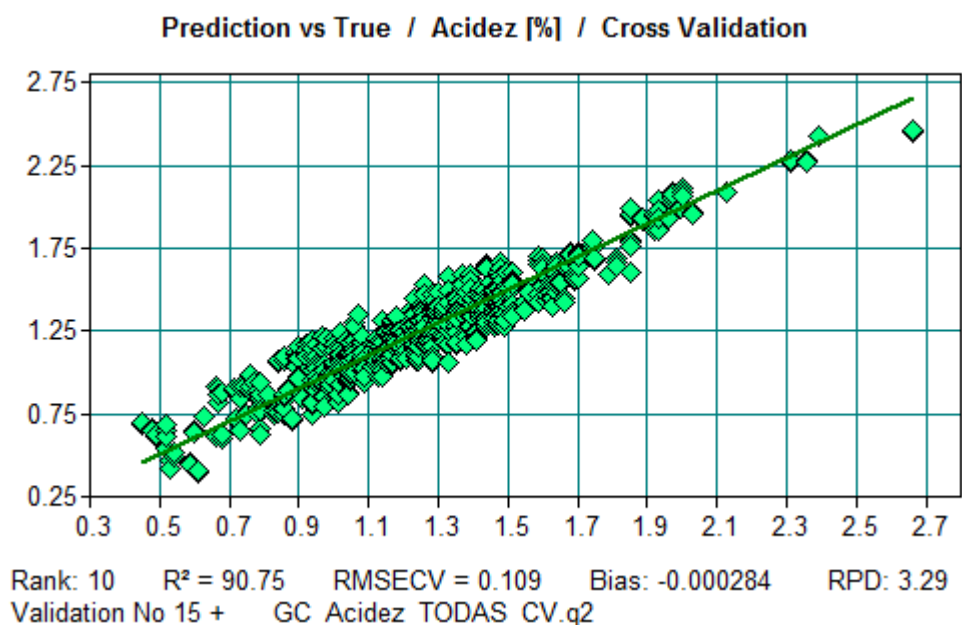


Figura 12.2. Retas de calibração do modelo da acidez do óleo de girassol crú.

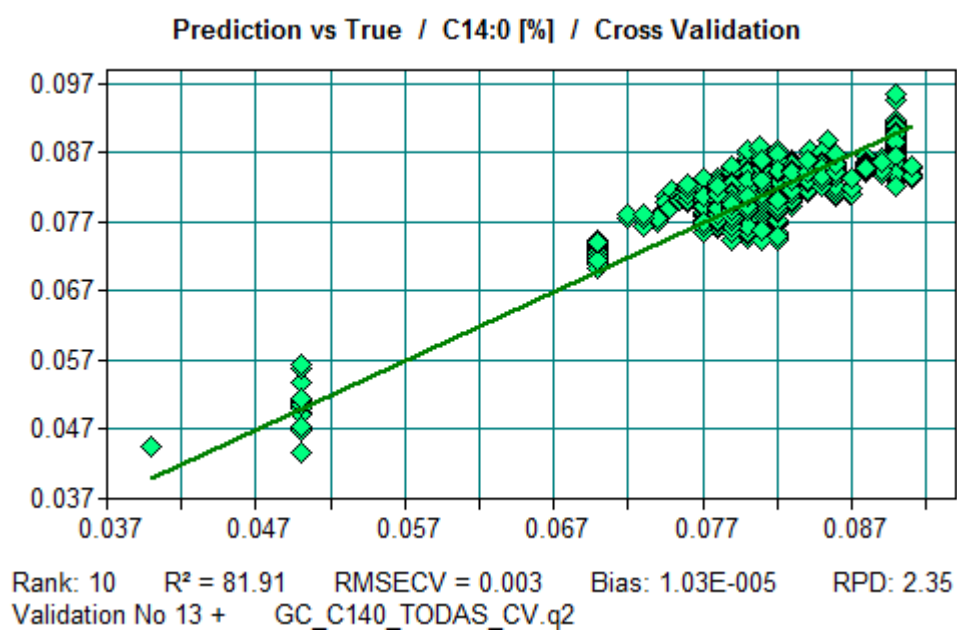


Figura 12.3. Retas de calibração do modelo do ácido gordo C14:0 do óleo de girassol crú.

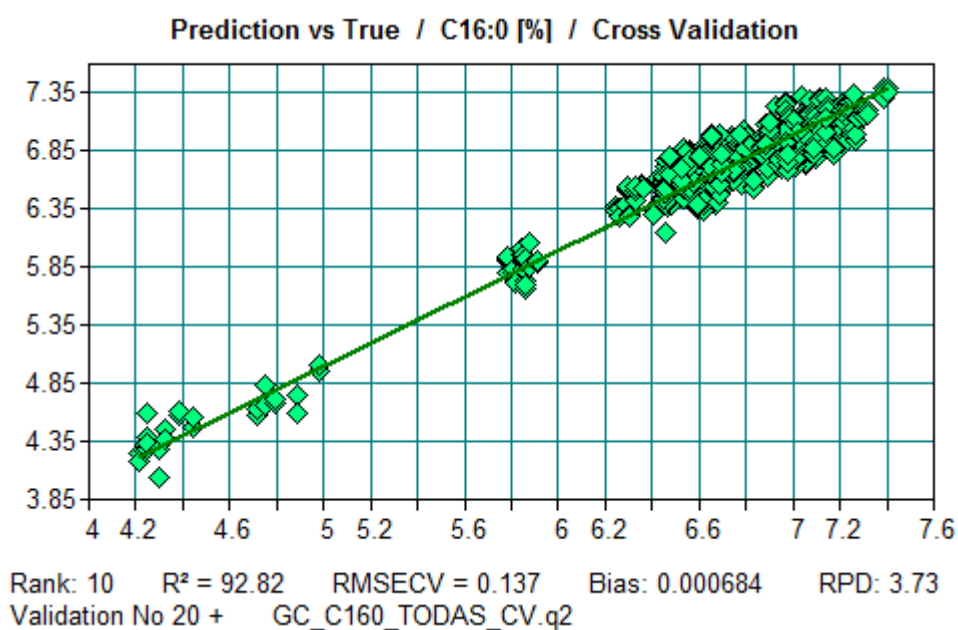


Figura 12.4. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C16:0 do óleo de girassol cru.

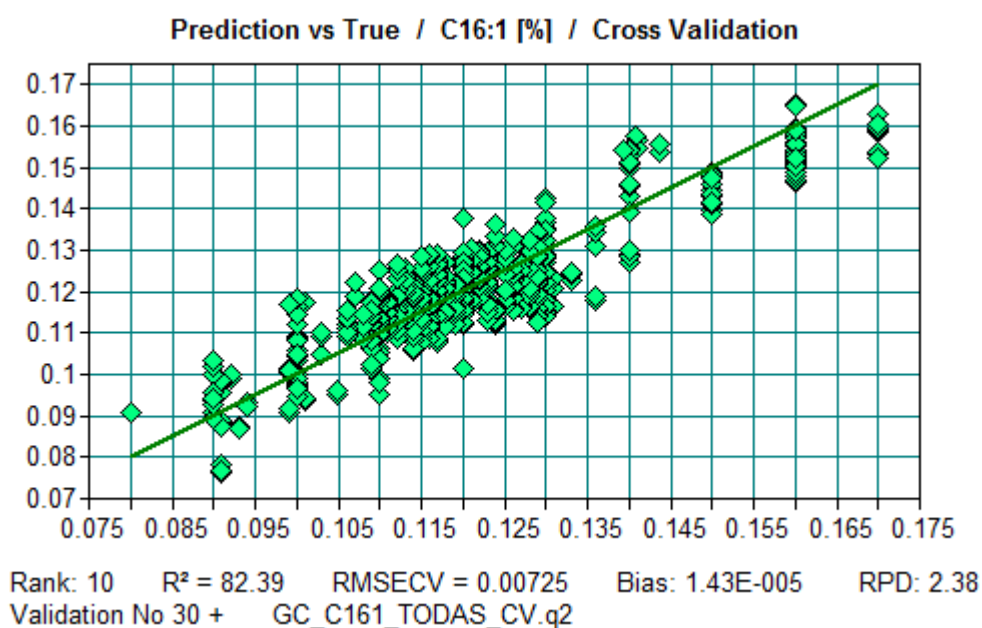


Figura 12.5. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C16:1 do óleo de girassol cru.

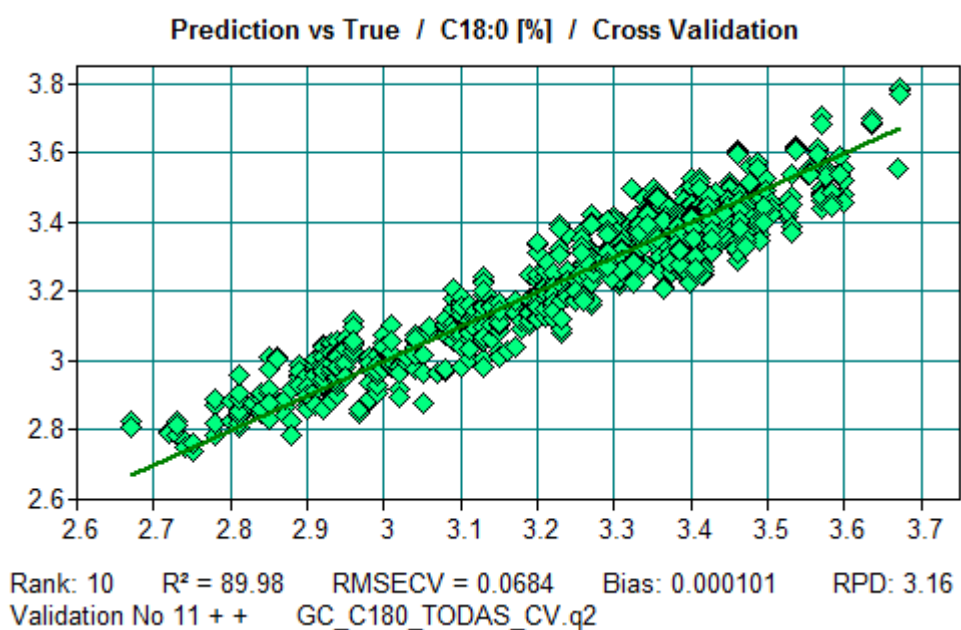


Figura 12.6. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:0 do óleo de girassol cru.

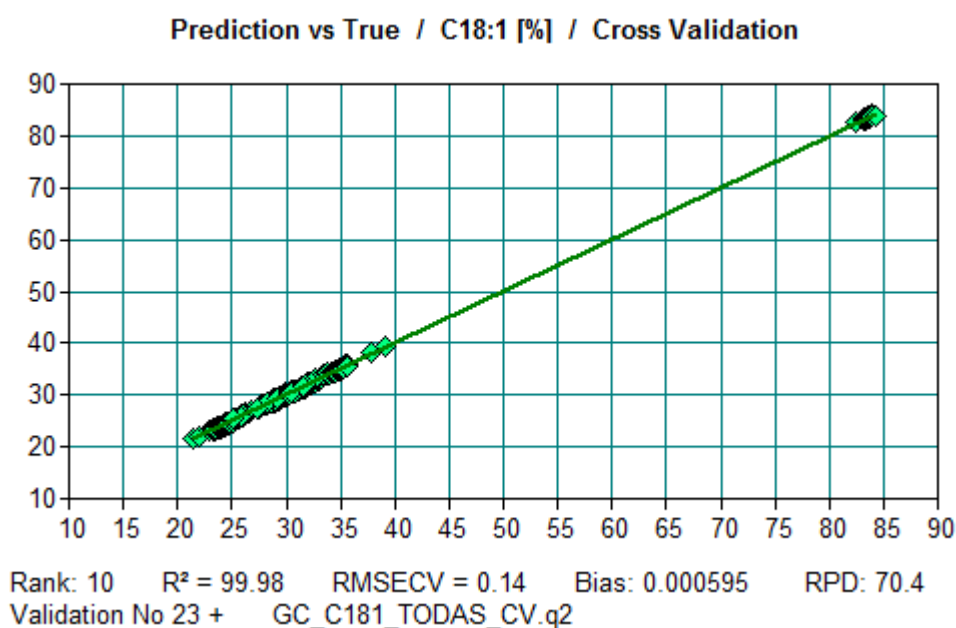


Figura 12.7. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:1 do óleo de girassol cru.

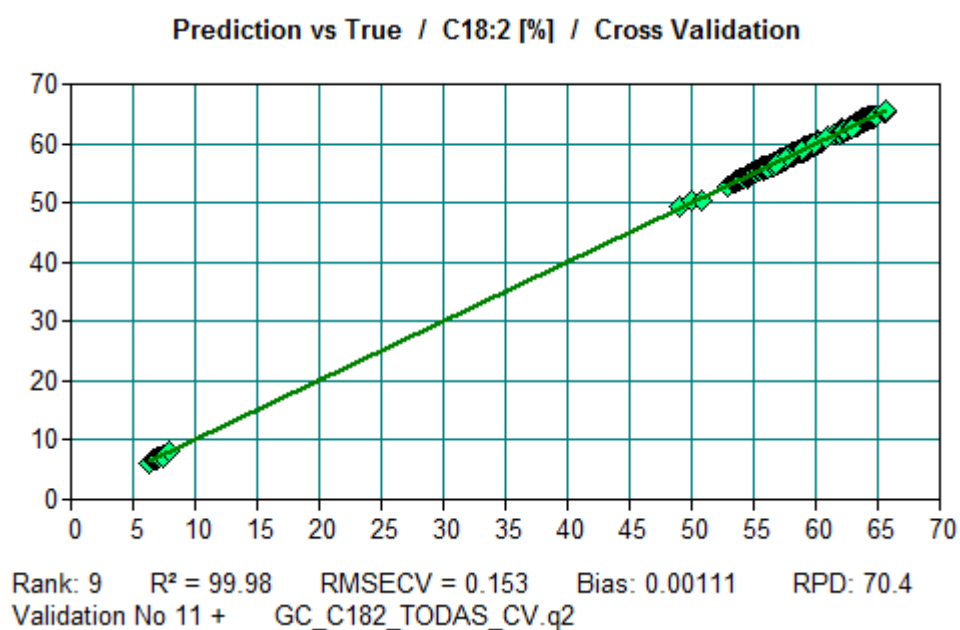


Figura 12.8. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C18:2 do óleo de girassol cru.

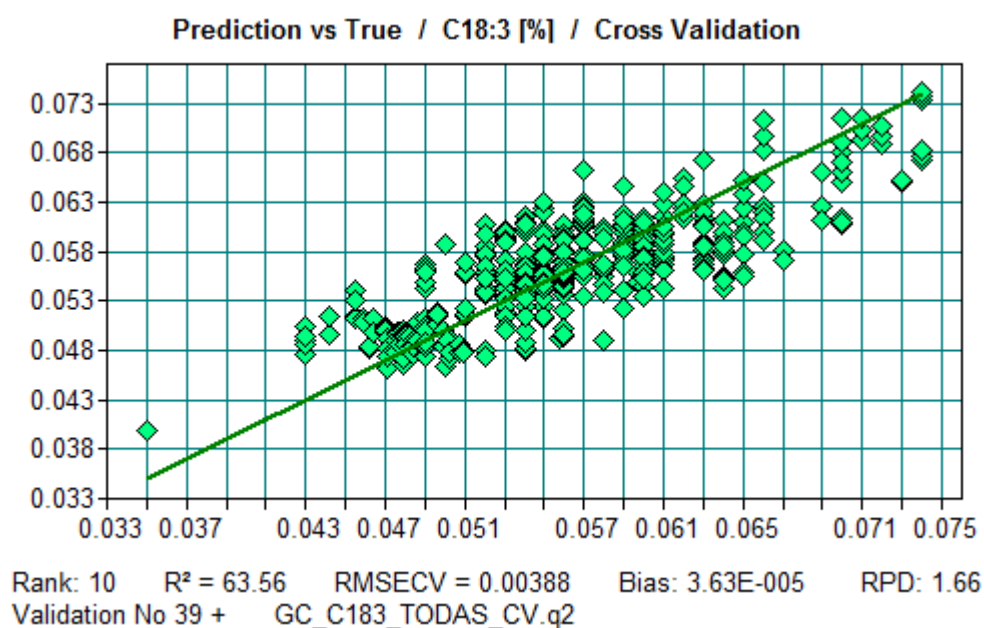


Figura 12.9. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C18:3 do óleo de girassol cru.

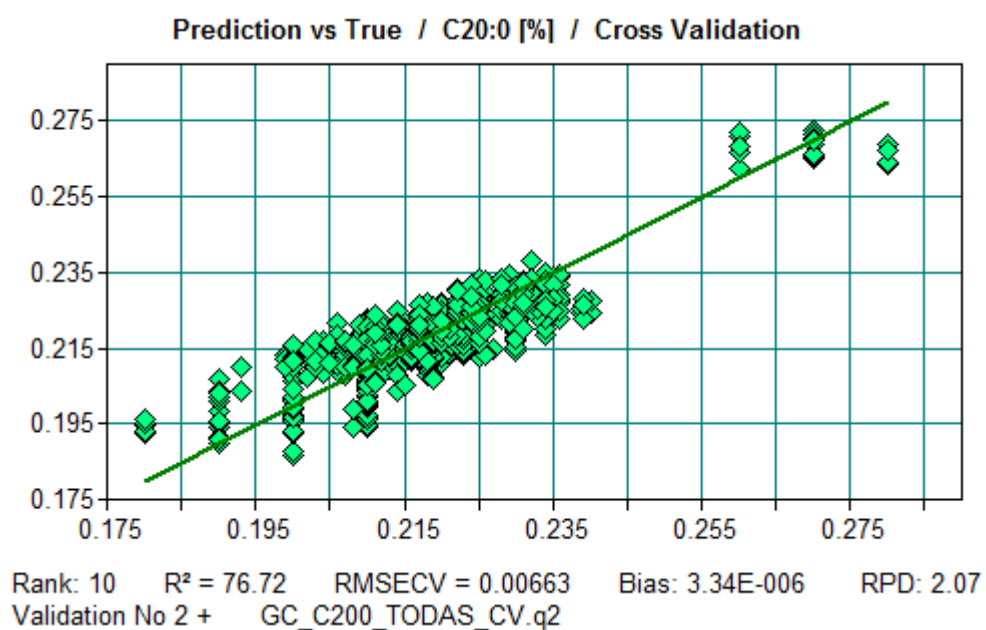


Figura 12.10. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C20:0 do óleo de girassol cru.

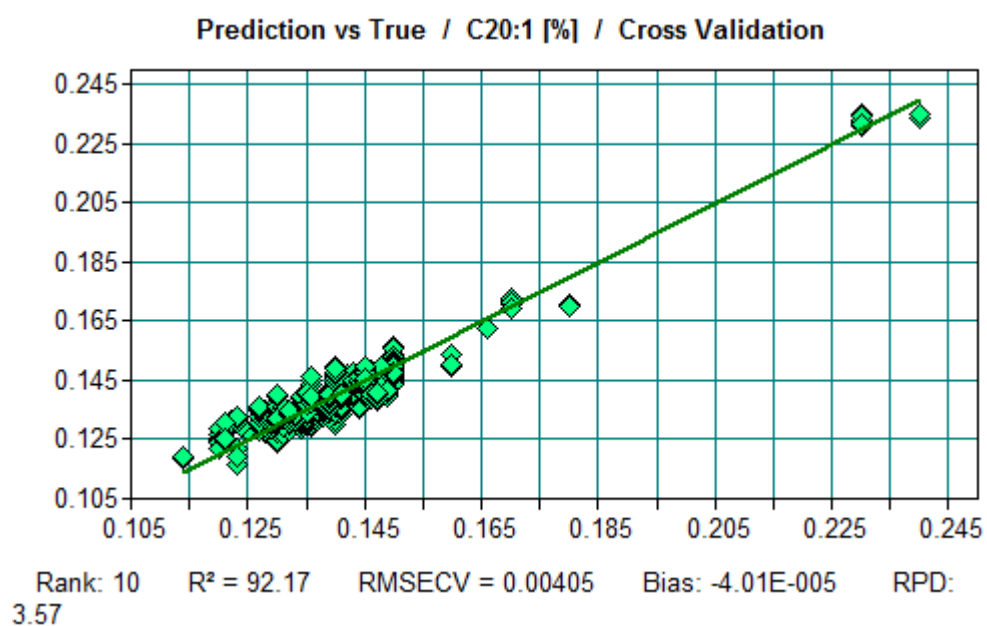


Figura 12.11. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C20:1 do óleo de girassol cru.

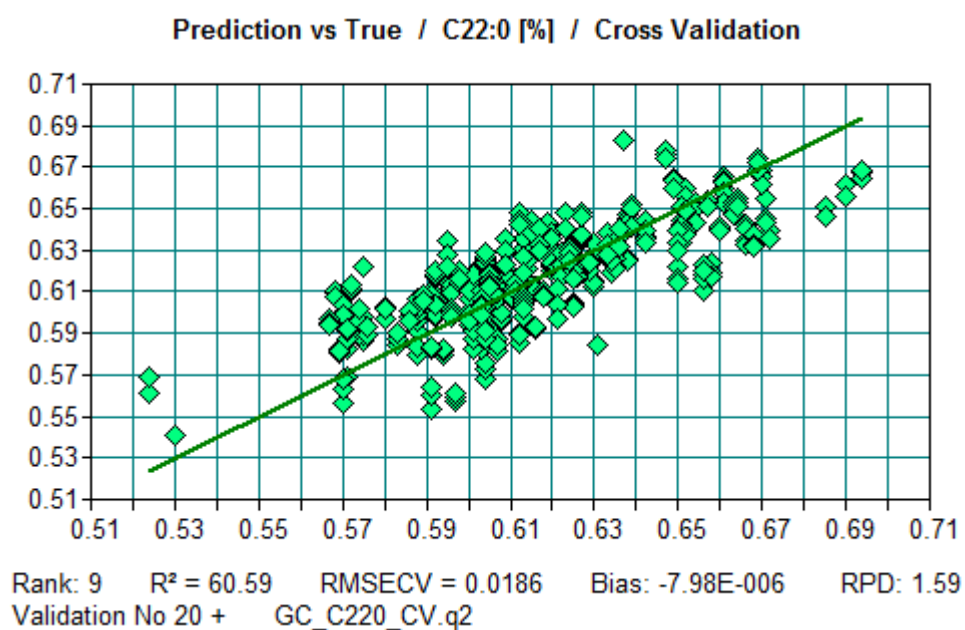


Figura 12.12. Retas de calibração do modelo do ácido gordo C22:0 do óleo de girassol cru.

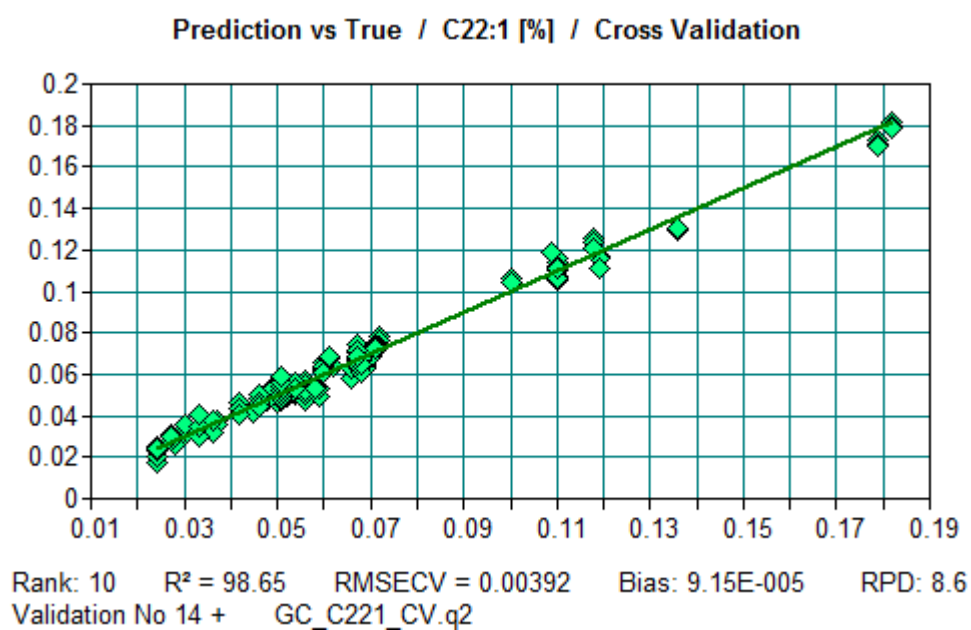


Figura 12.13. Retas de calibração do modelo do ácido gordo C22:1 do óleo de girassol cru.

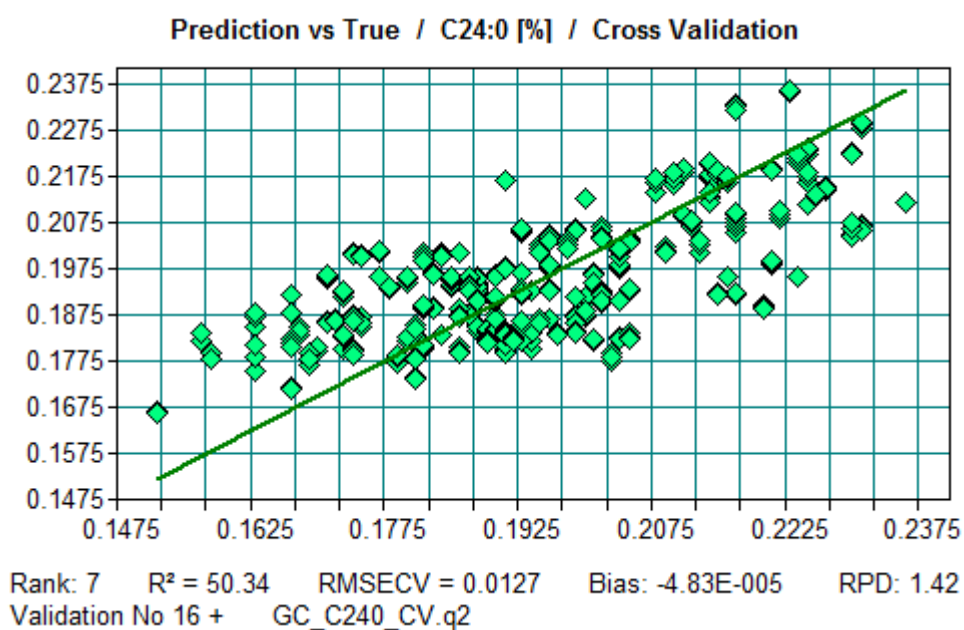


Figura 12.14. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C24:0 do óleo de girassol cru.

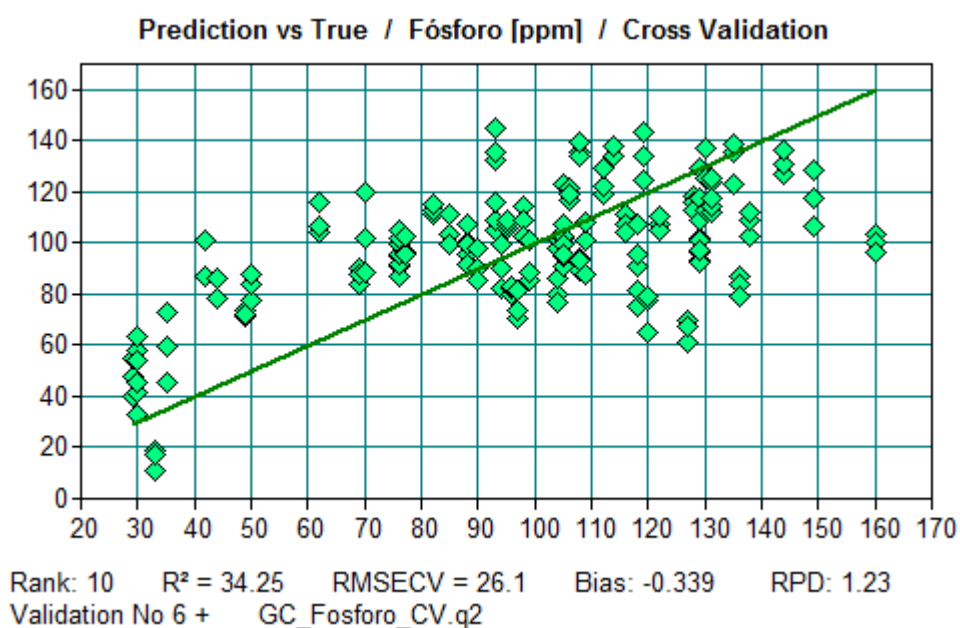


Figura 12.15. Retra de calibração do modelo do teor em fósforo do óleo de girassol cru.

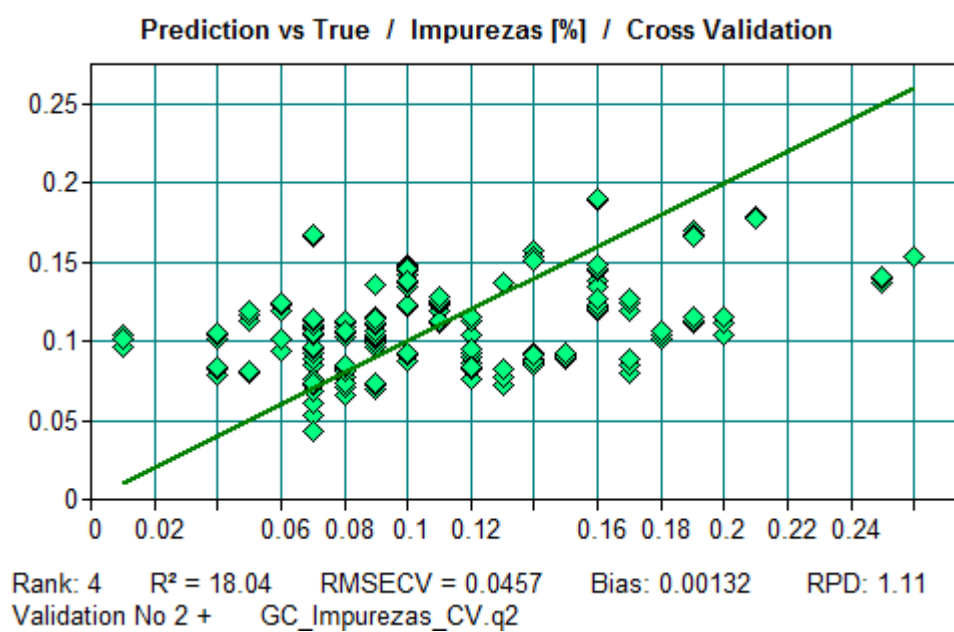


Figura 12.16. Retra de calibração do modelo das impurezas do óleo de girassol cru.

12.3.2. Soja Crú

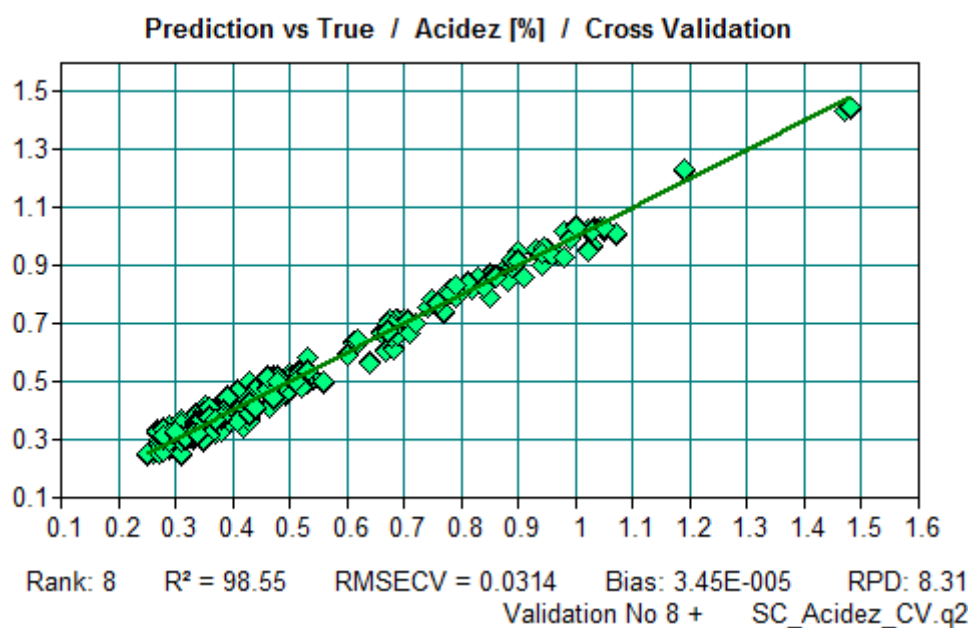


Figura 12.17. Reta de calibração do modelo da acidez do óleo de soja crú.

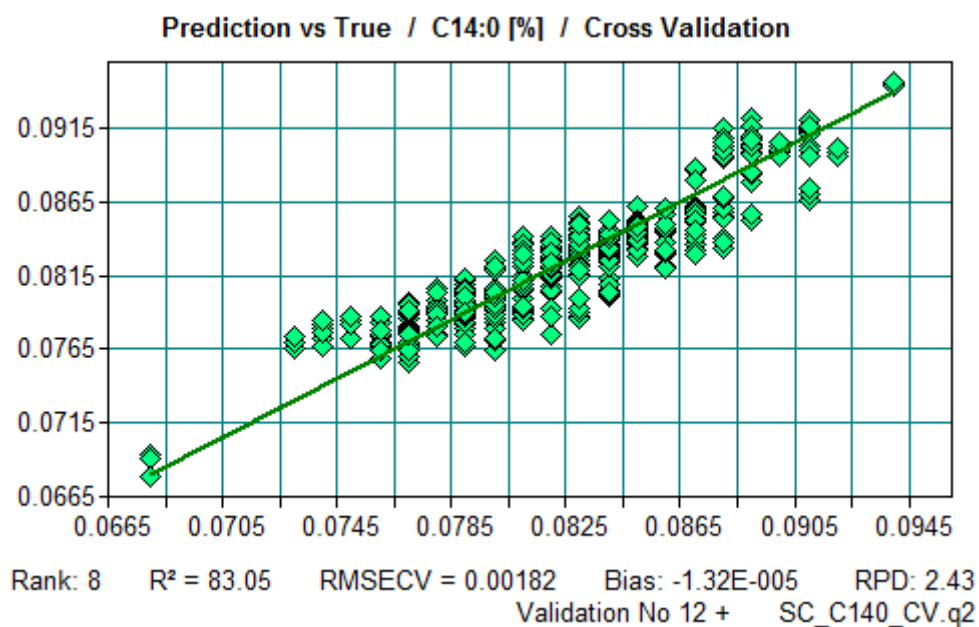


Figura 12.18. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C14:0 do óleo de soja crú.

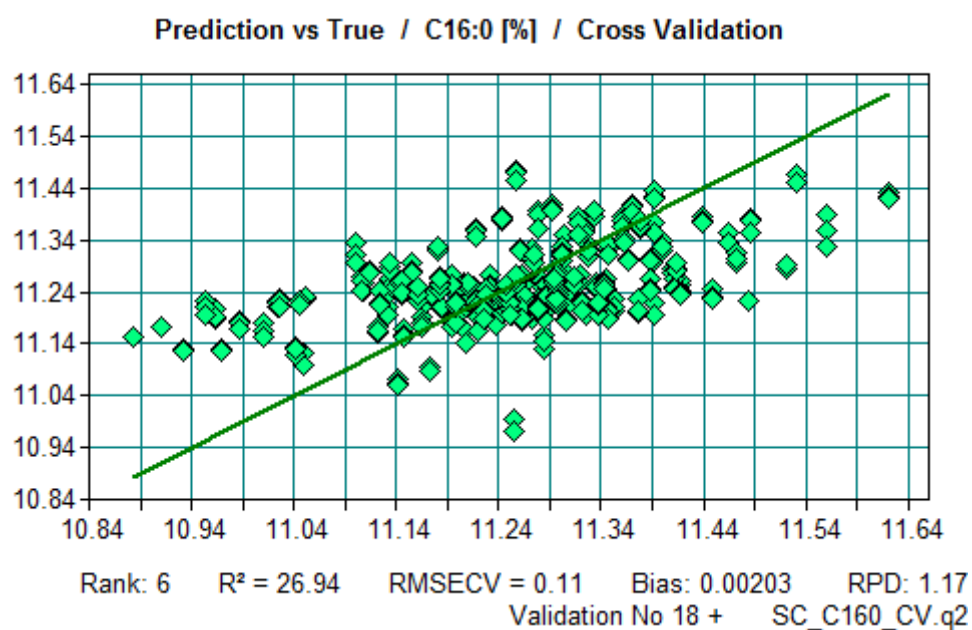


Figura 12.19. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C16:0 do óleo de soja crú.

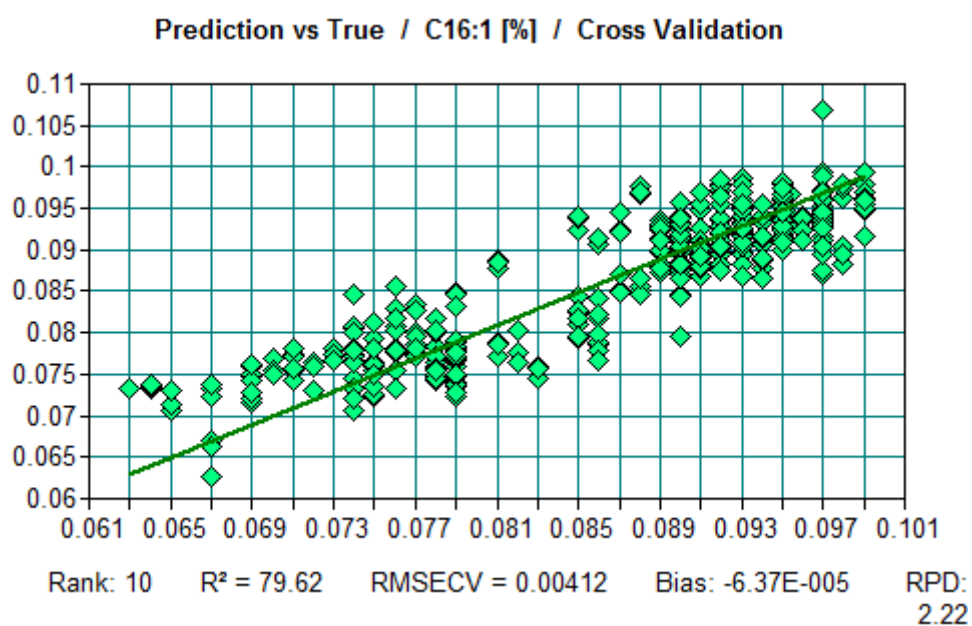


Figura 12.20. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C16:1 do óleo de soja crú.

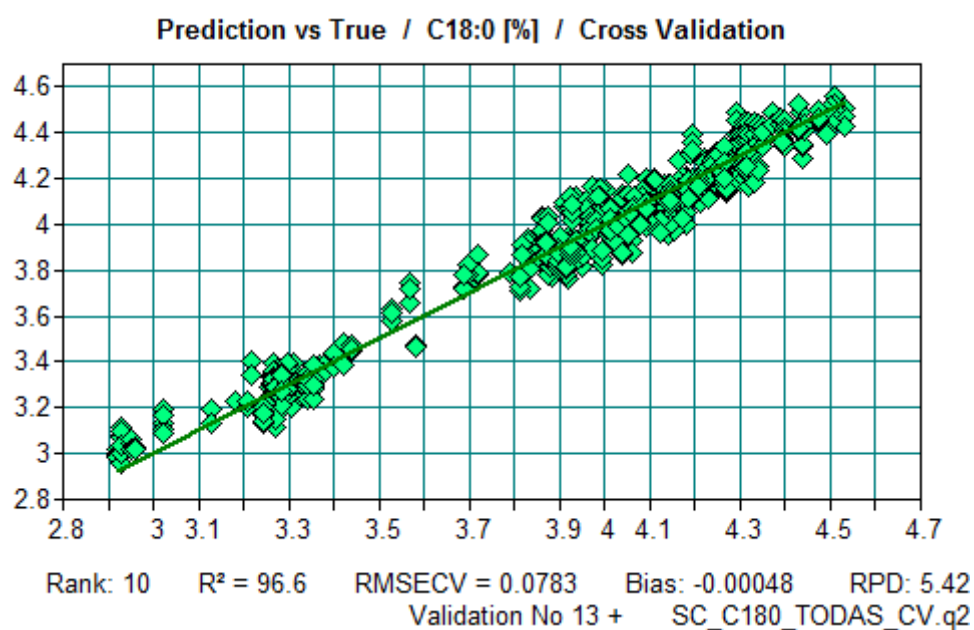


Figura 12.21. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:0 do óleo de soja crú.

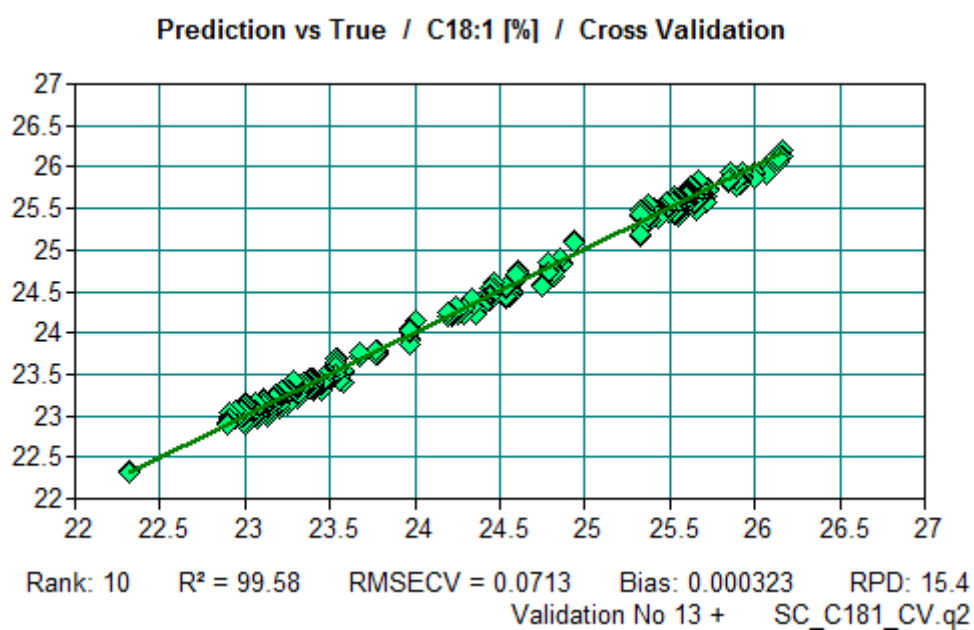


Figura 12.22. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:1 do óleo de soja crú.

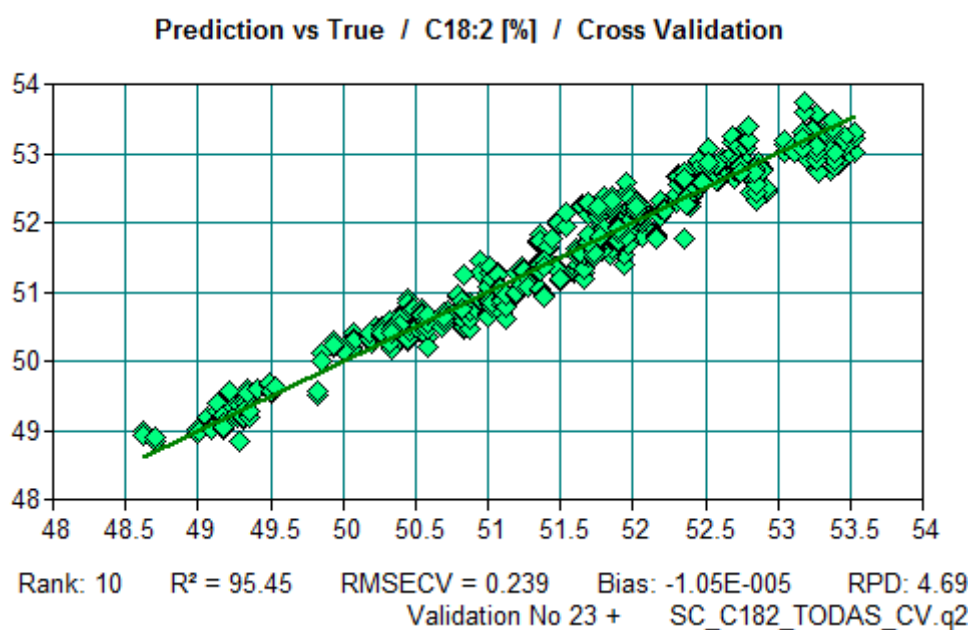


Figura 12.23. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:2 do óleo de soja crú.

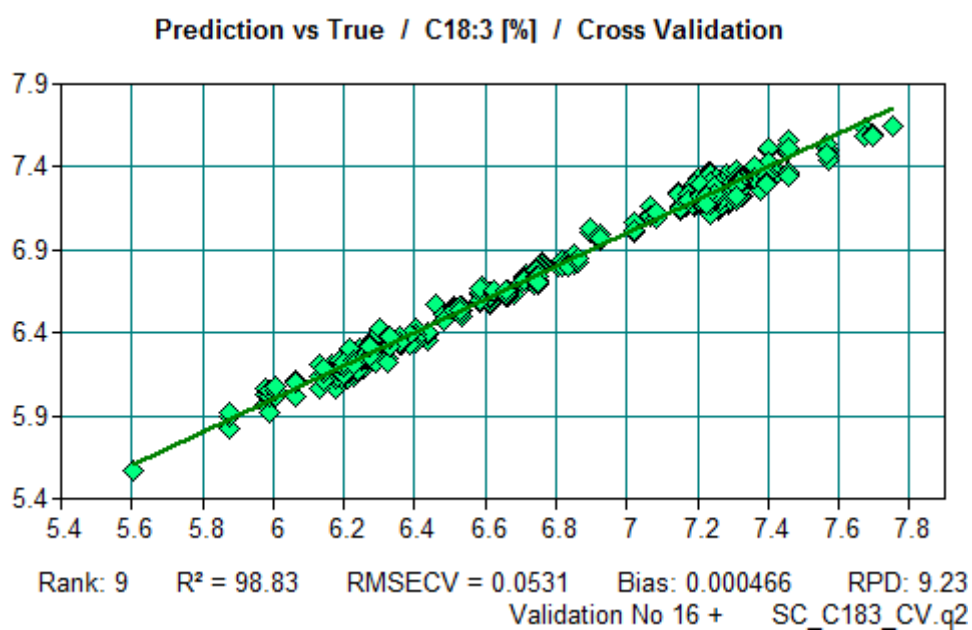


Figura 12.24. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:3 do óleo de soja crú.

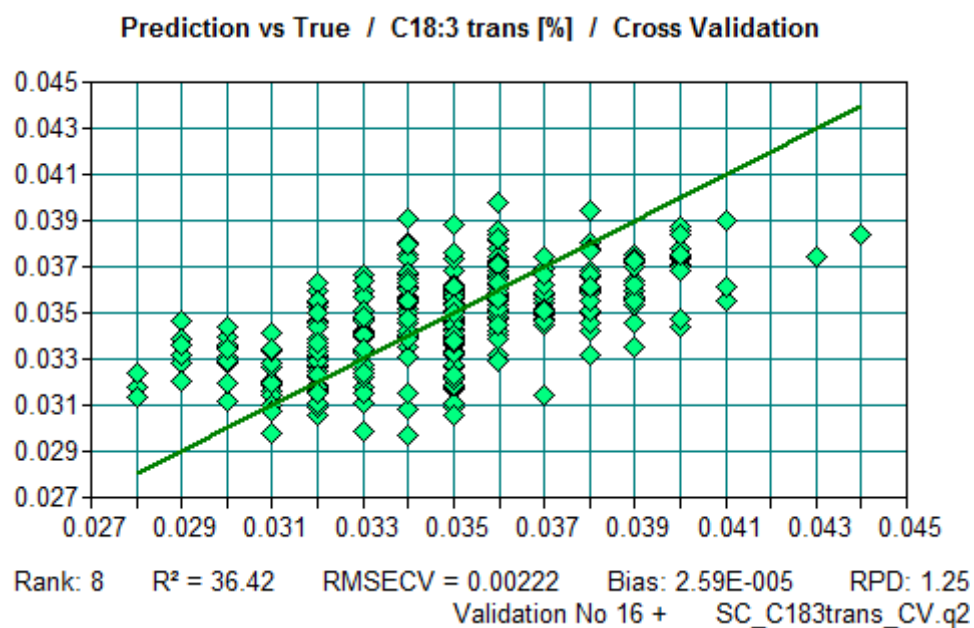


Figura 12.25. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:3 (forma trans) do óleo de soja crú.

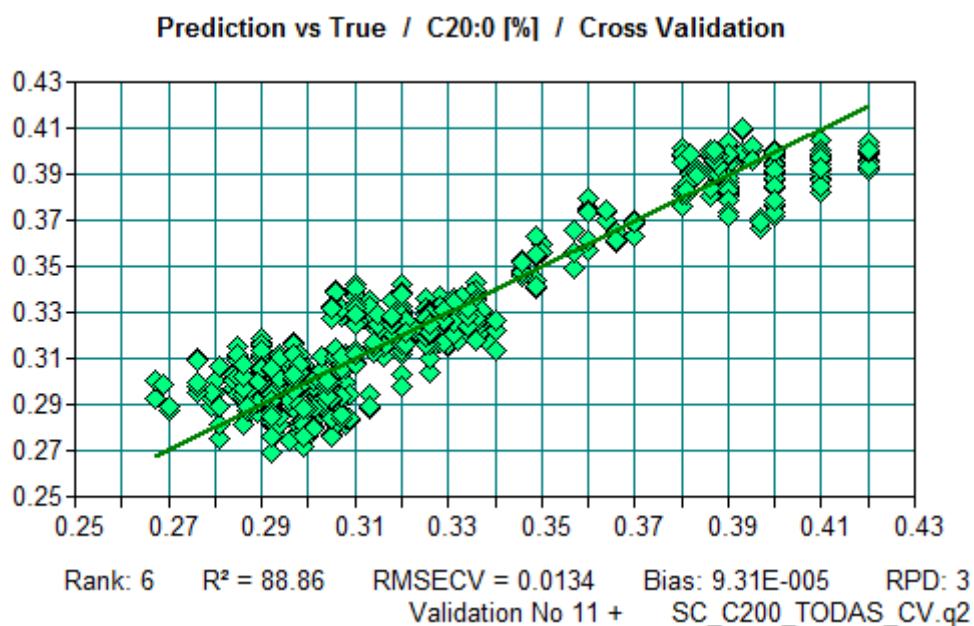


Figura 12.26. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C20:0 do óleo de soja crú.

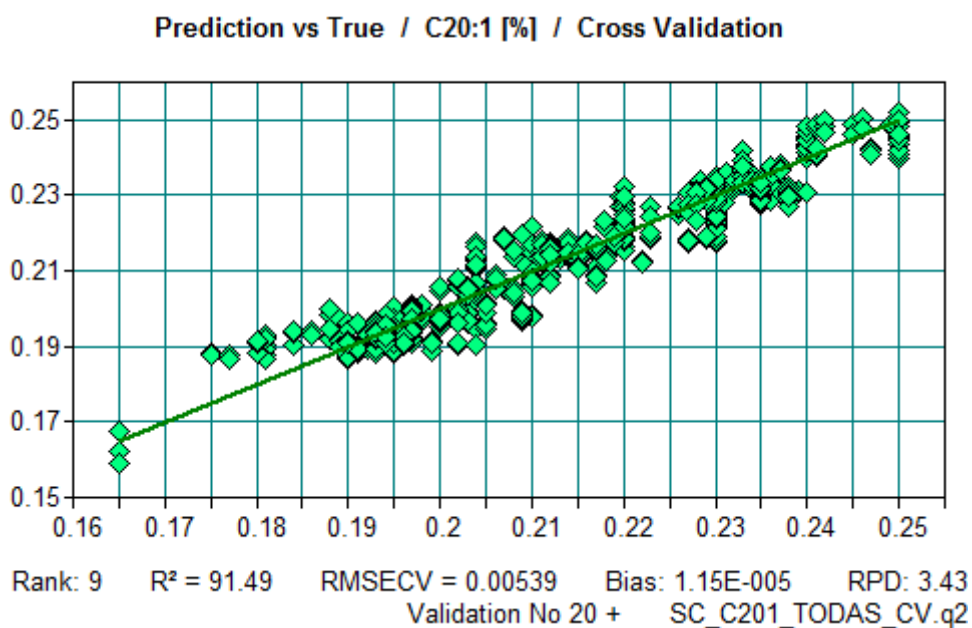


Figura 12.27. Retas de calibração do modelo do ácido gordo C20:1 do óleo de soja crú.

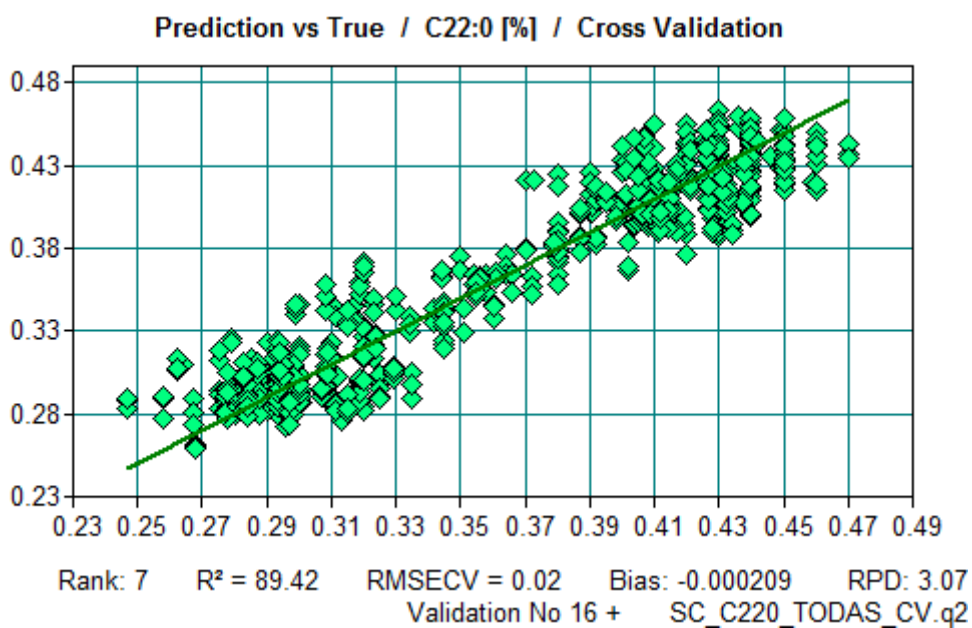


Figura 12.28. Retas de calibração do modelo do ácido gordo C22:0 do óleo de soja crú.

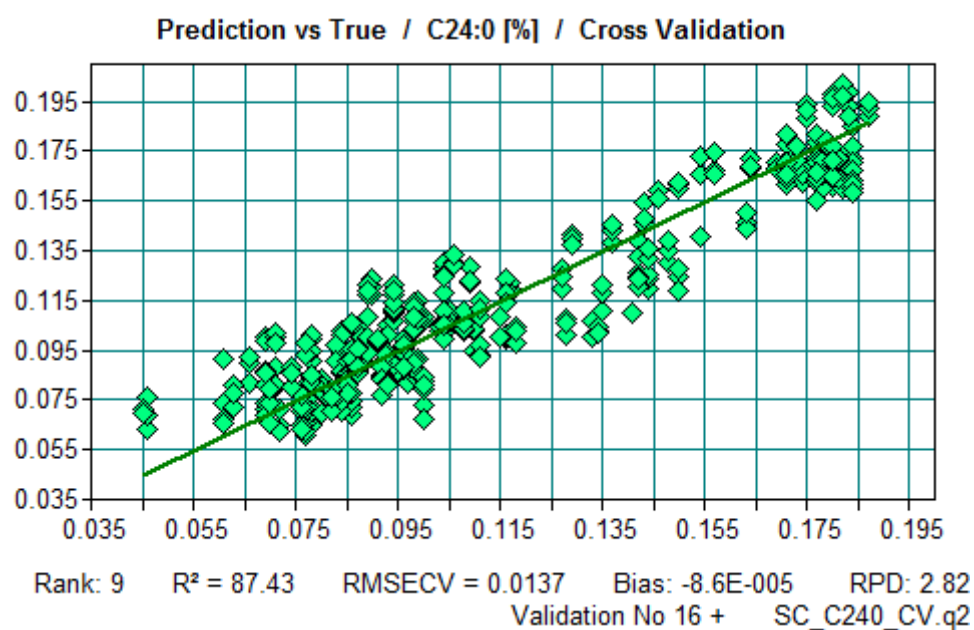


Figura 12.29. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C24:0 do óleo de soja crú.

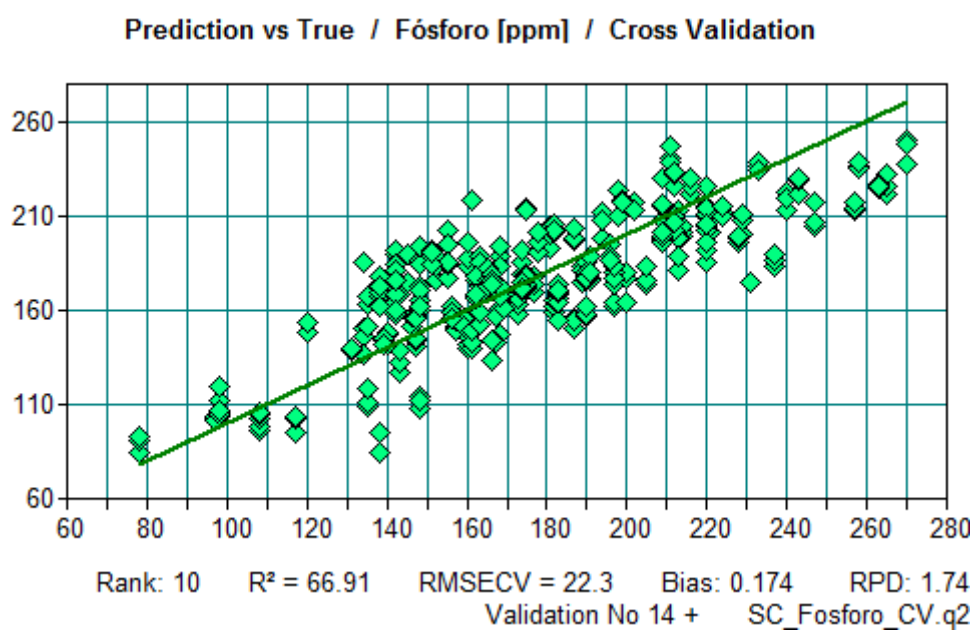


Figura 12.30. Retra de calibração do modelo do teor em Fósforo do óleo de soja crú.

12.3.3. Soja Refinado

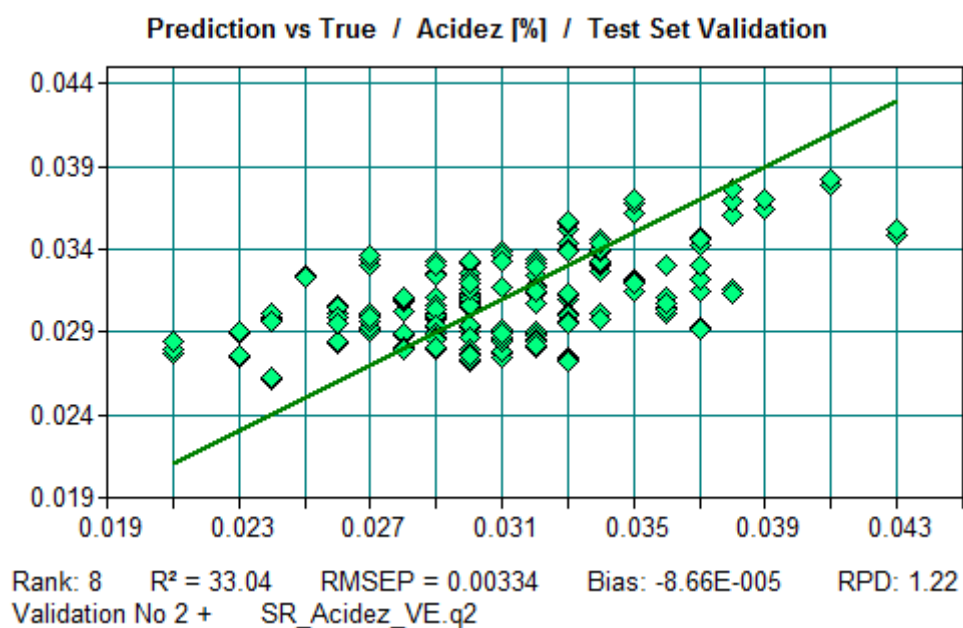


Figura 12.31. Retas de calibração do modelo da acidez do óleo de soja refinado.

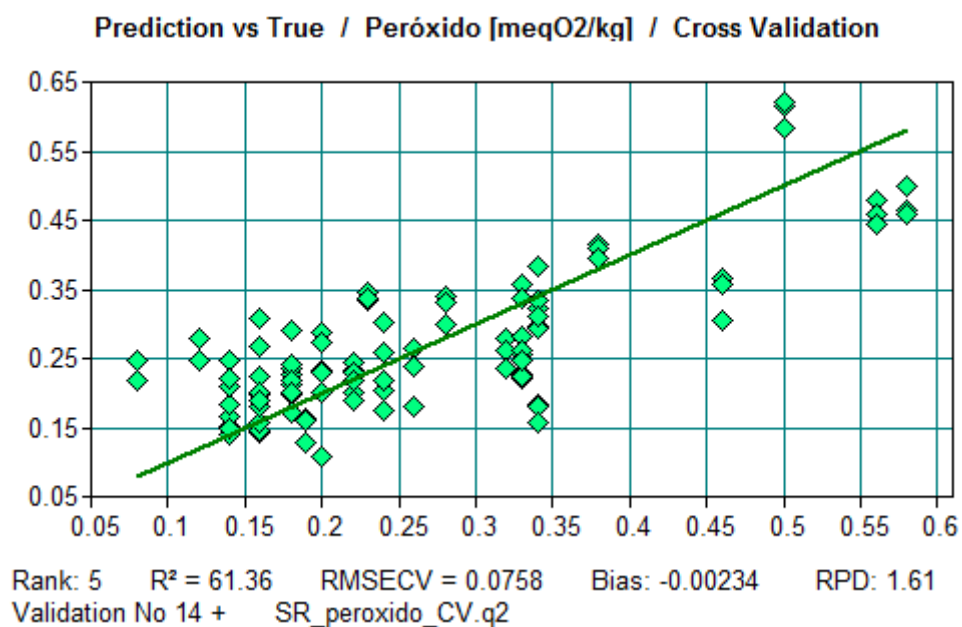


Figura 12.32. Retas de calibração do modelo do índice de peróxidos do óleo de soja refinado.

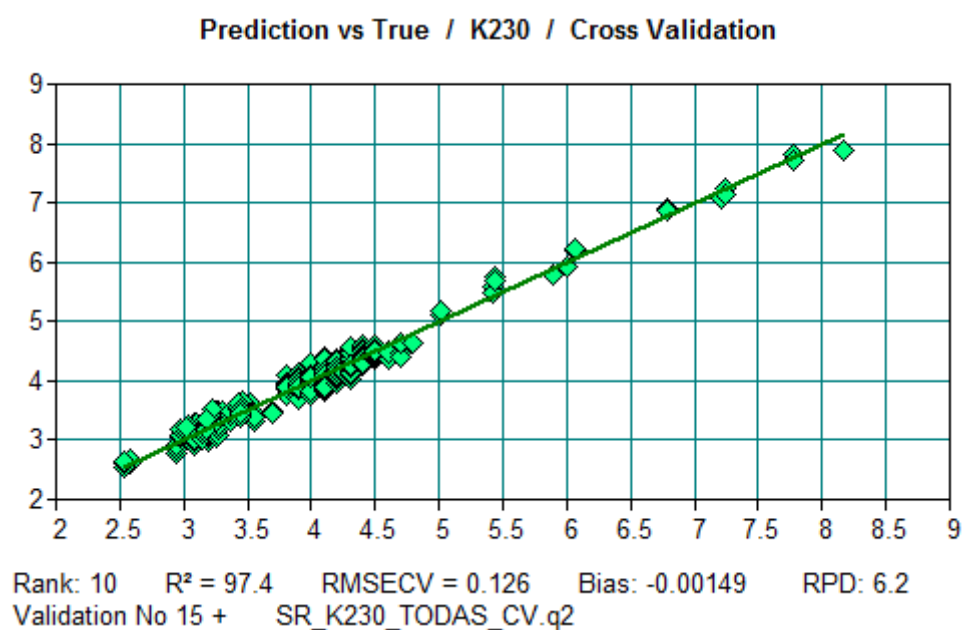


Figura 12.33. Reta de calibração do modelo da absorvância K232 do óleo de soja refinado.

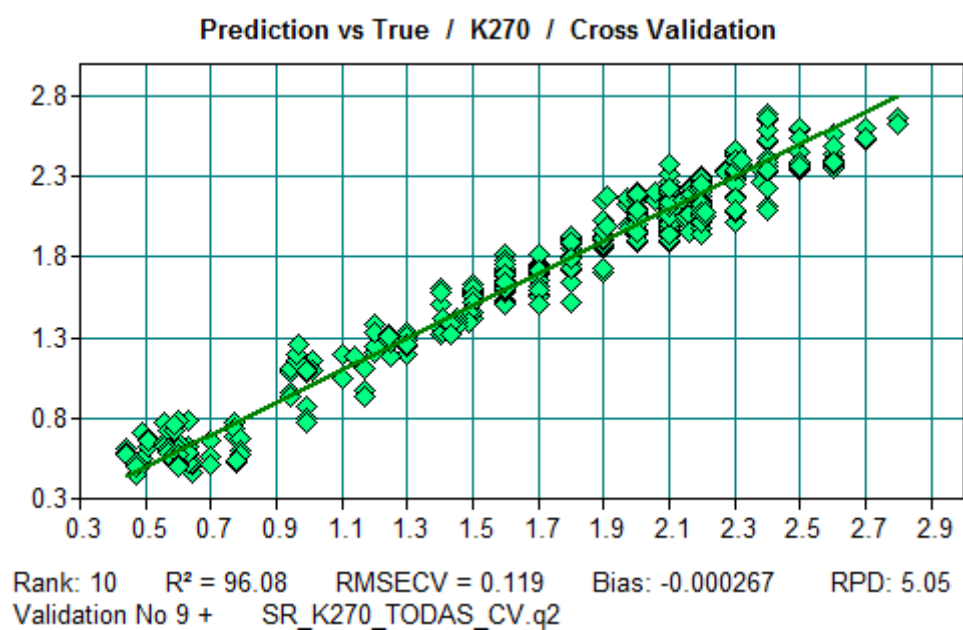


Figura 12.34. Reta de calibração do modelo da absorvância K270 do óleo de soja refinado.

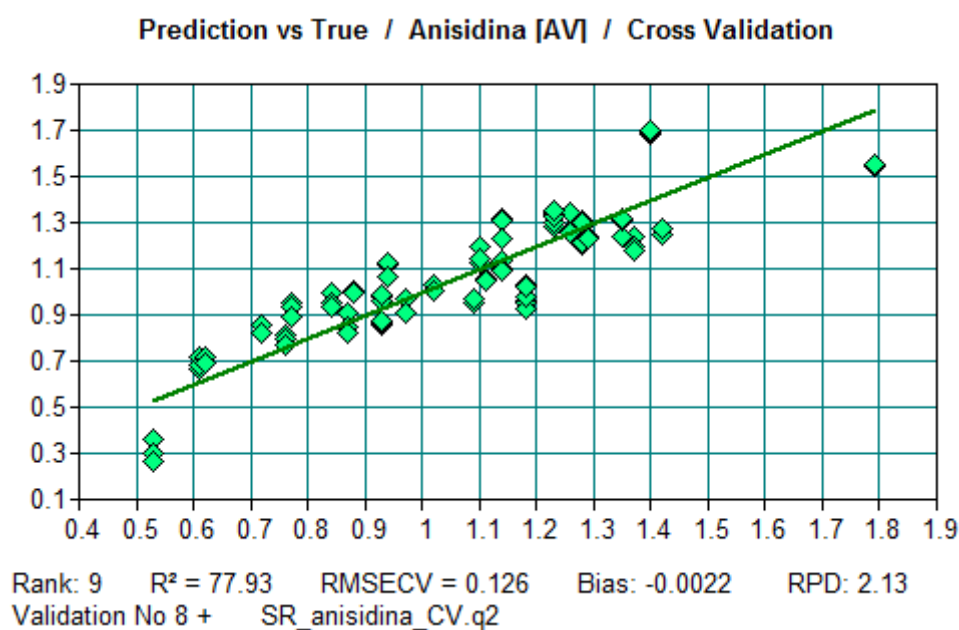


Figura 12.35. Retra de calibração do modelo do índice de anisidina do óleo de soja refinado.

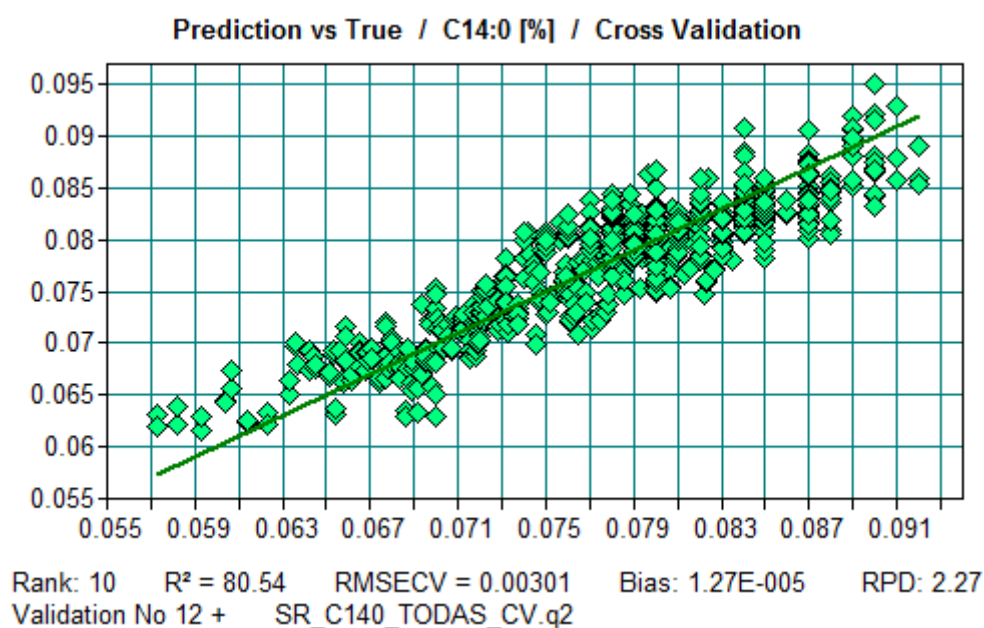


Figura 12.36. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C14:0 do óleo de soja refinado.

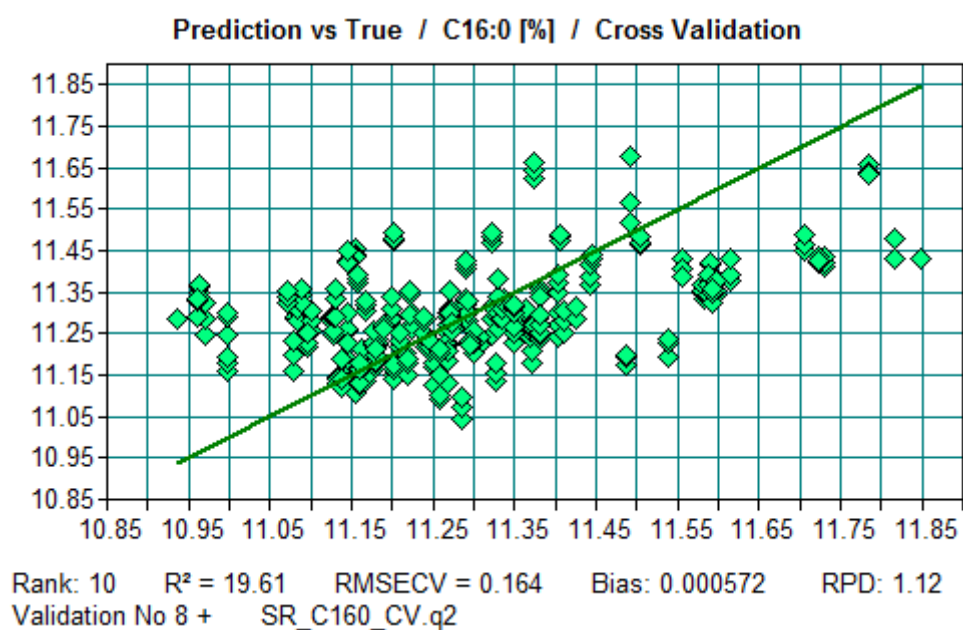


Figura 12.37. Retas de calibração do modelo do ácido gordo C16:0 do óleo de soja refinado.

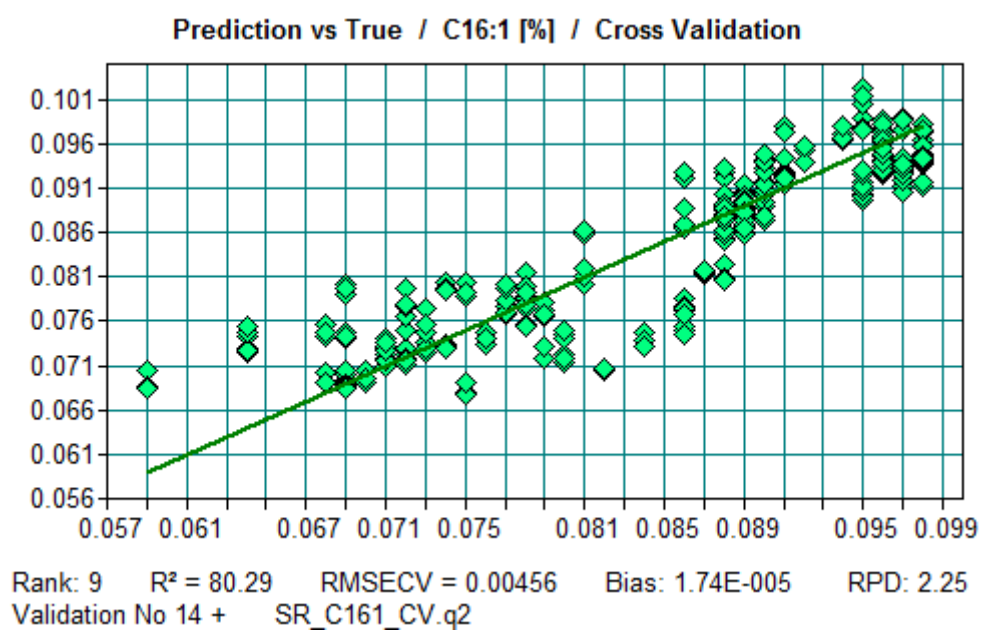


Figura 12.38. Retas de calibração do modelo do ácido gordo C16:1 do óleo de soja refinado.

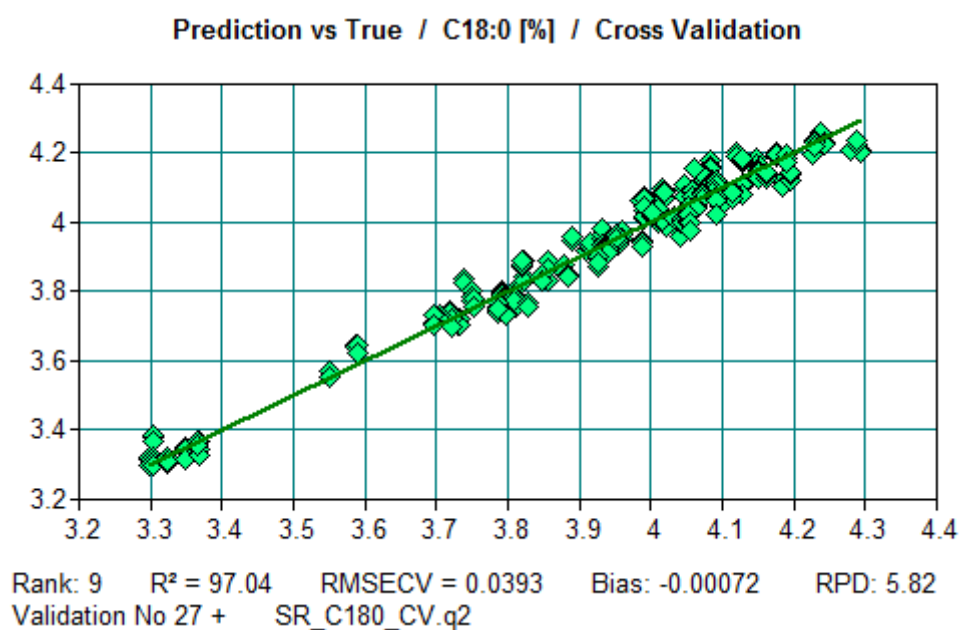


Figura 12.39. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:0 do óleo de soja refinado.

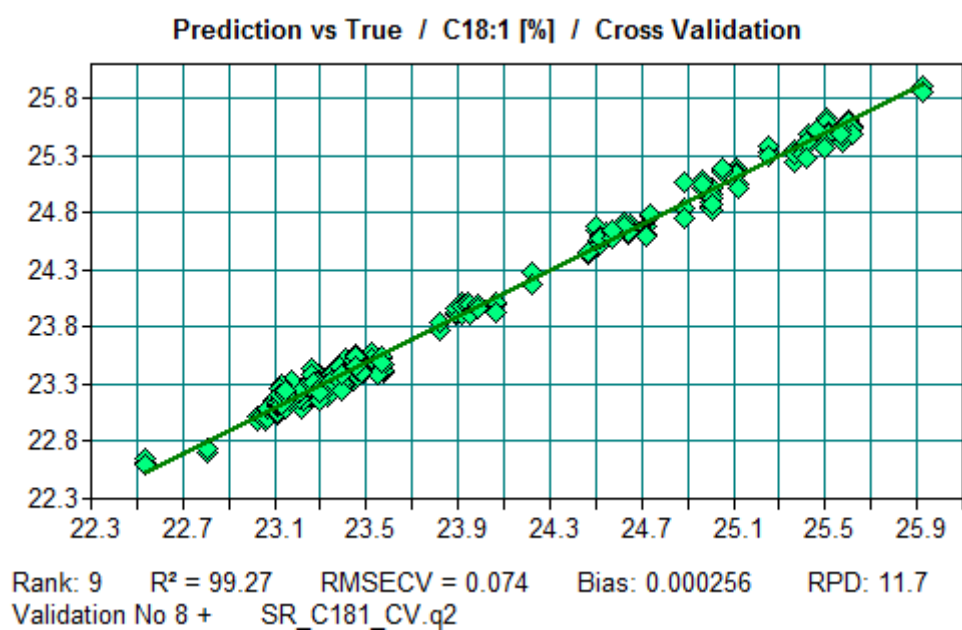


Figura 12.40. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:1 do óleo de soja refinado.

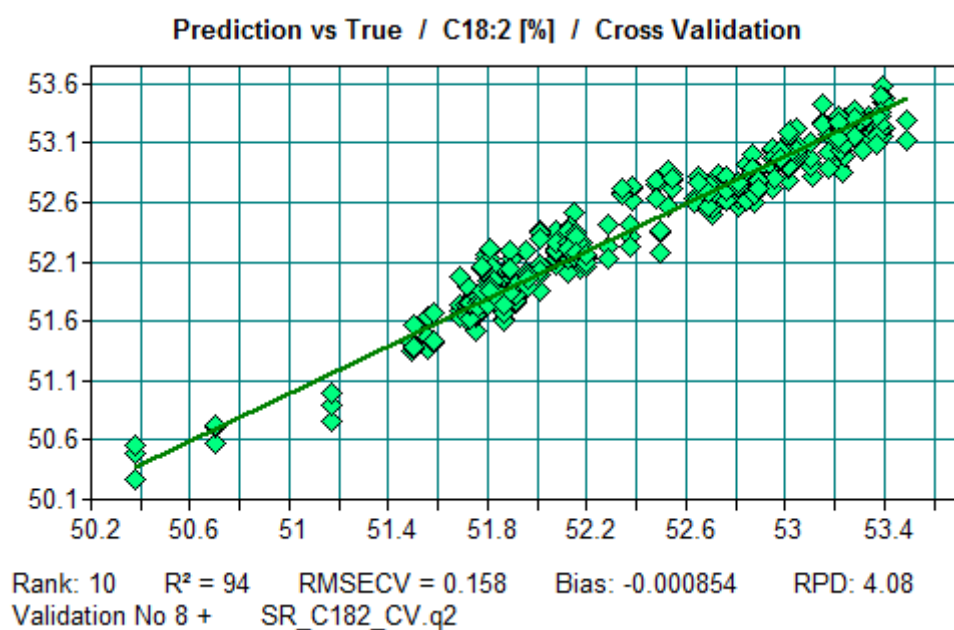


Figura 12.41. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C18:2 do óleo de soja refinado.

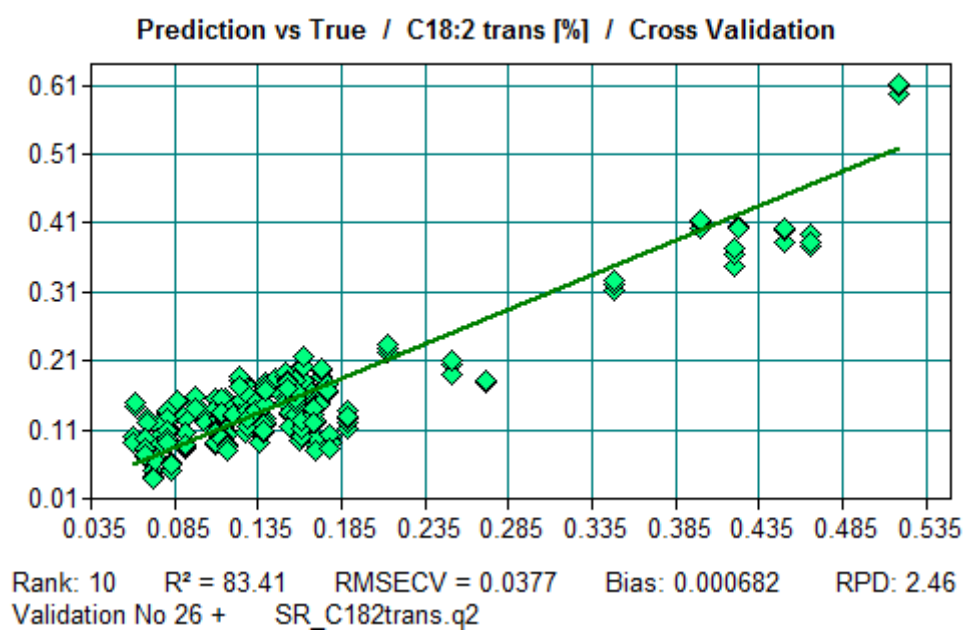


Figura 12.42. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C18:2 (forma trans) do óleo de soja refinado.

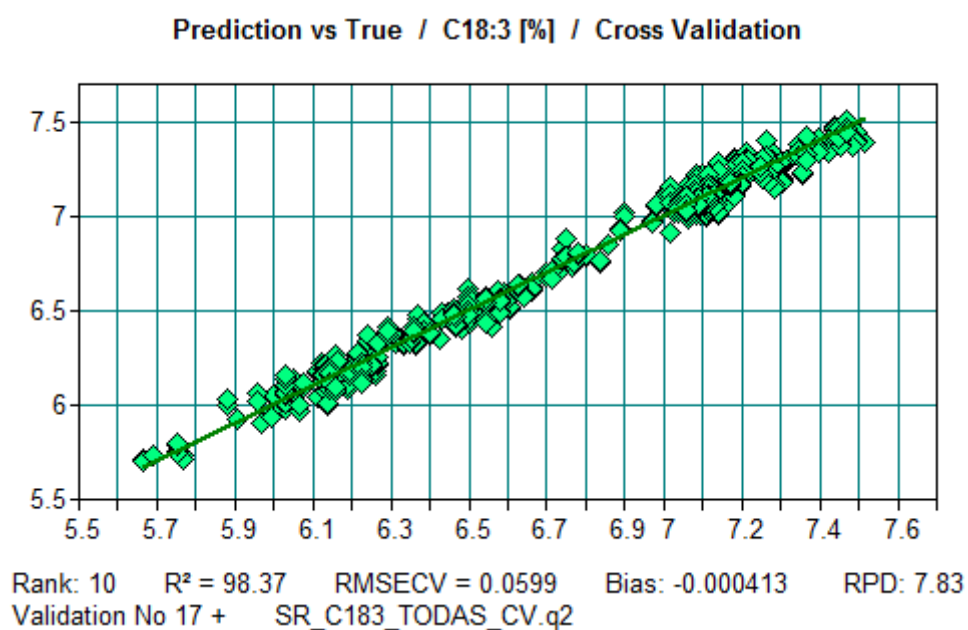


Figura 12.43. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C18:3 do óleo de soja refinado.

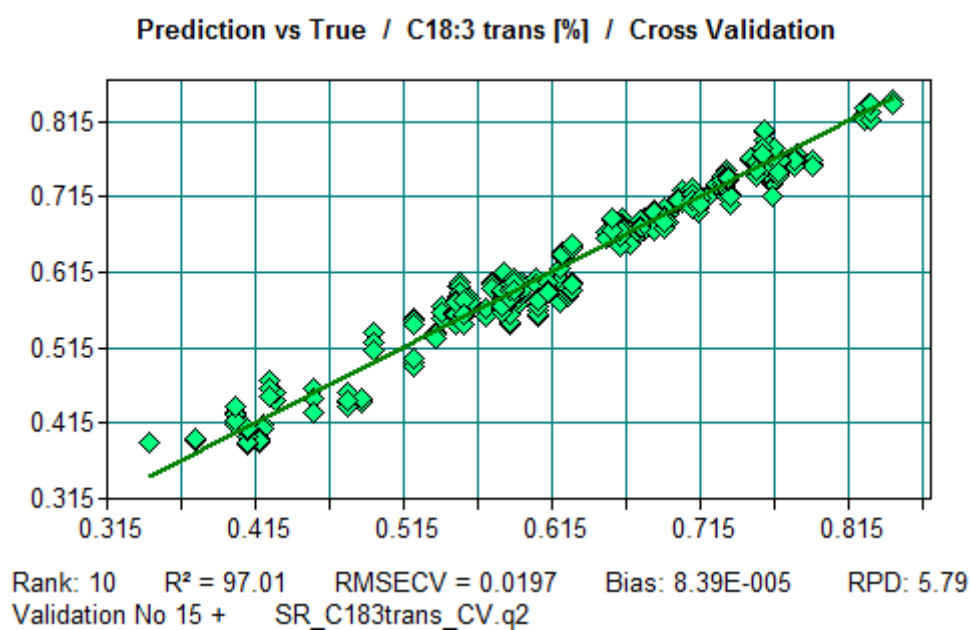


Figura 12.44. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C18:3 (forma trans) do óleo de soja refinado.

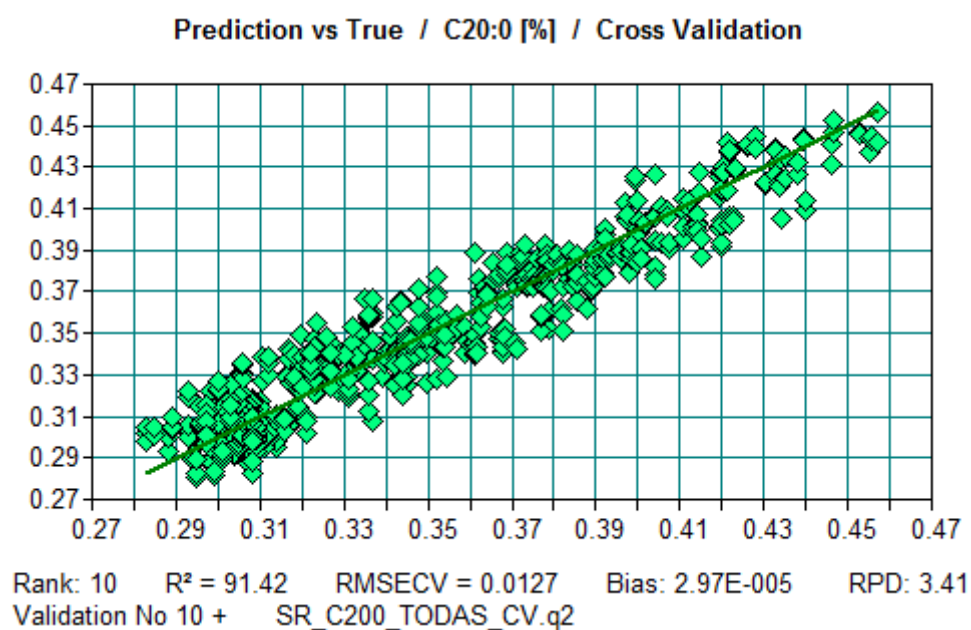


Figura 12.45. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C20:0 do óleo de soja refinado.

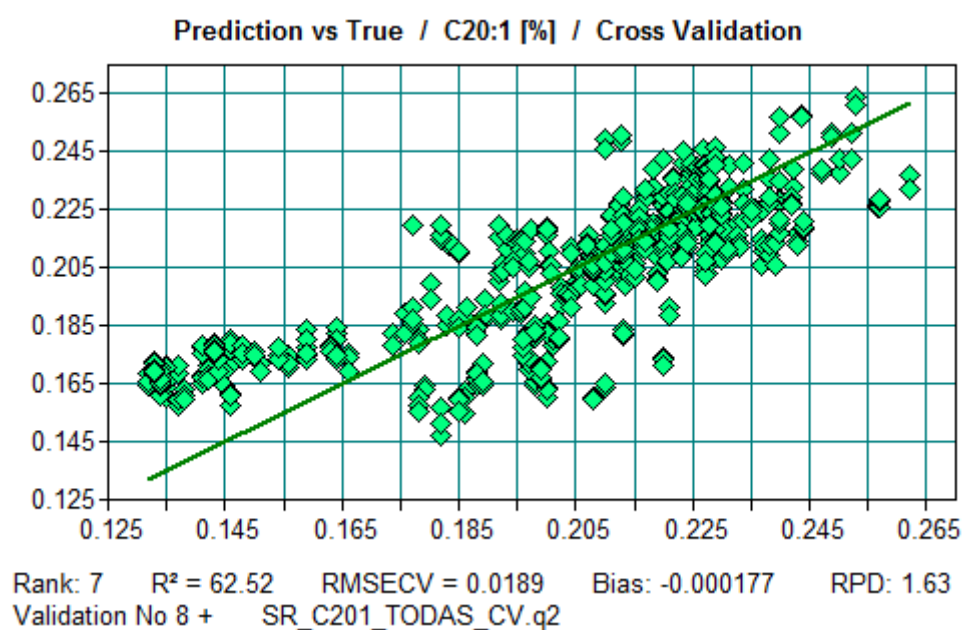


Figura 12.46. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C20:1 do óleo de soja refinado.

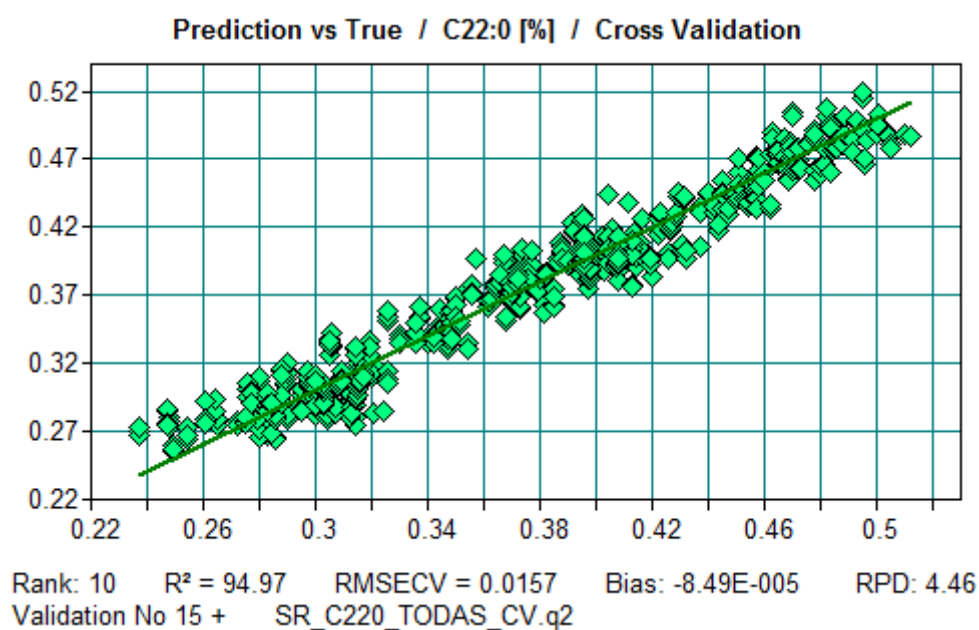


Figura 12.47. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C22:0 do óleo de soja refinado.

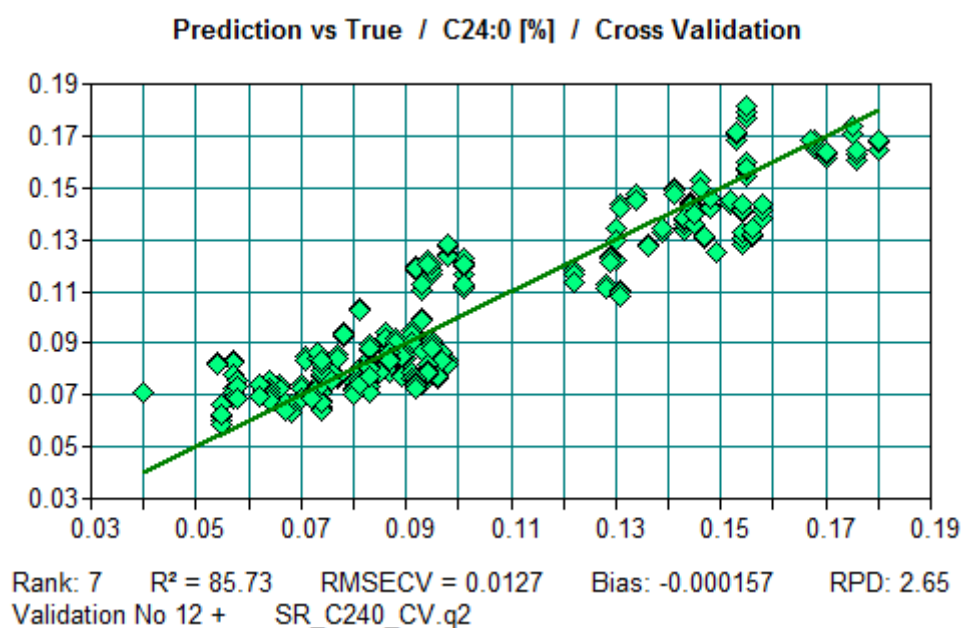


Figura 12.48. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C24:0 do óleo de soja refinado.

12.3.4. Soja de Processo

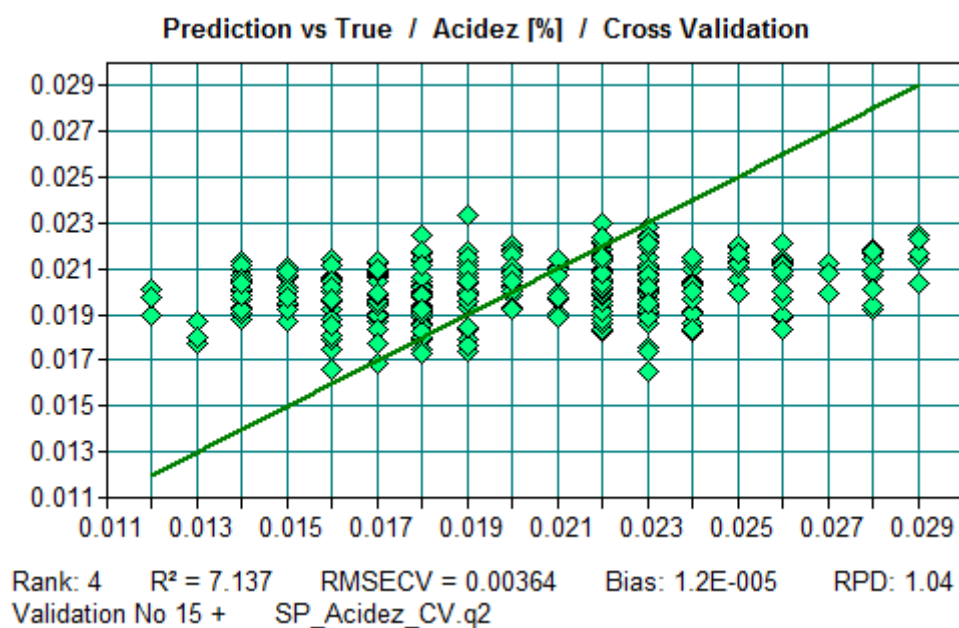


Figura 12.49. Retas de calibração do modelo da acidez do óleo de soja de processo.

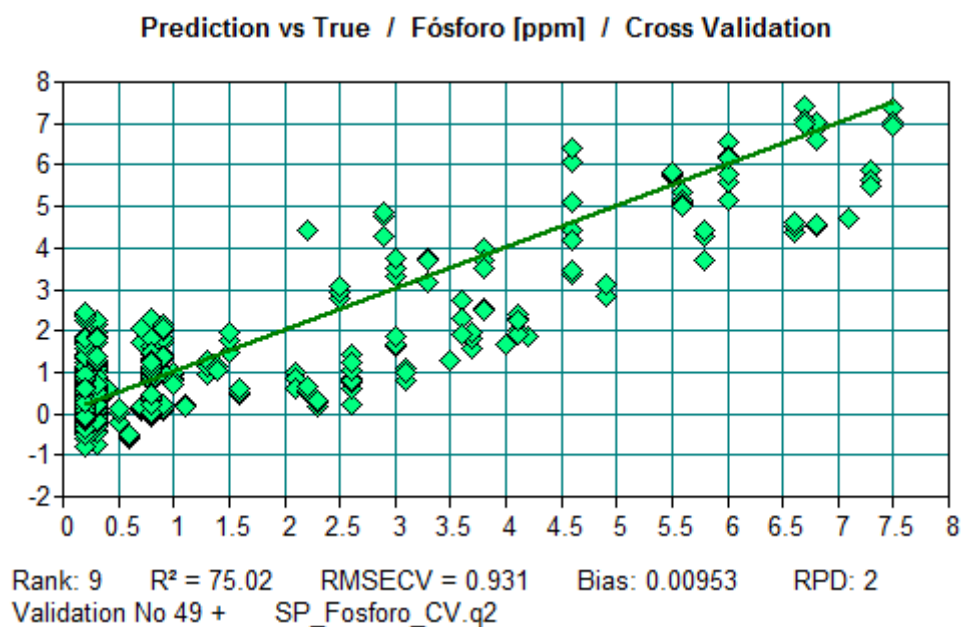


Figura 12.50. Retas de calibração do modelo do teor em fósforo do óleo de soja de processo.

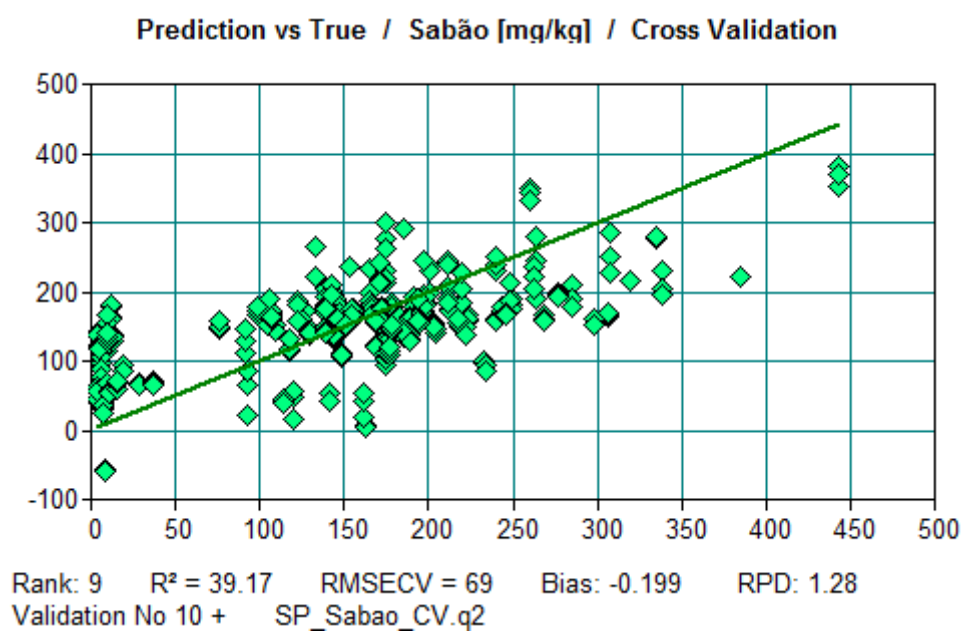


Figura 12.51. Retra de calibração do modelo do teor em sabão do óleo de soja de processo.

12.3.5. Colza Crú

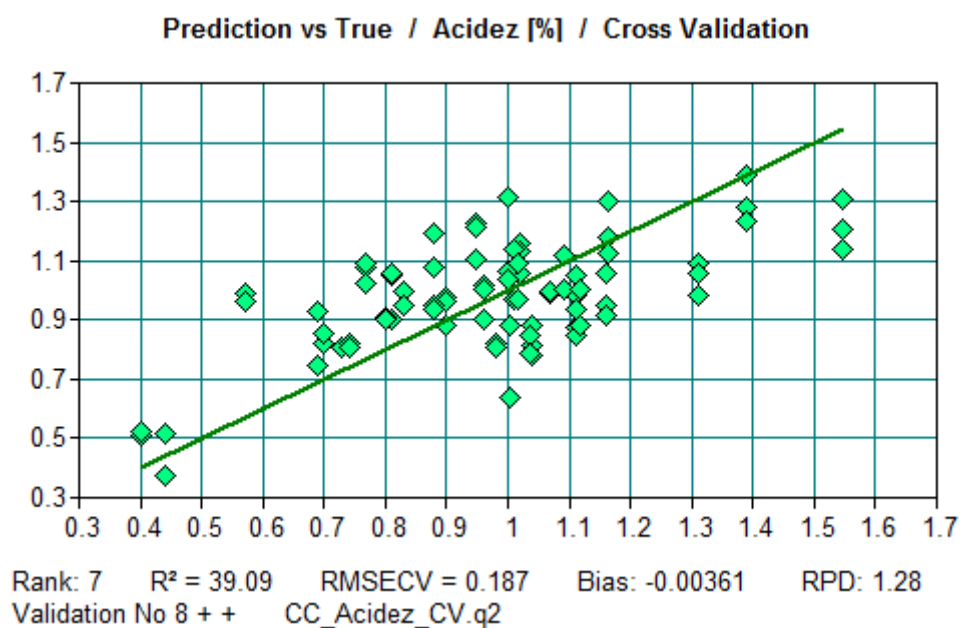


Figura 12.52. Reta de calibração do modelo da acidez do óleo de colza crú.

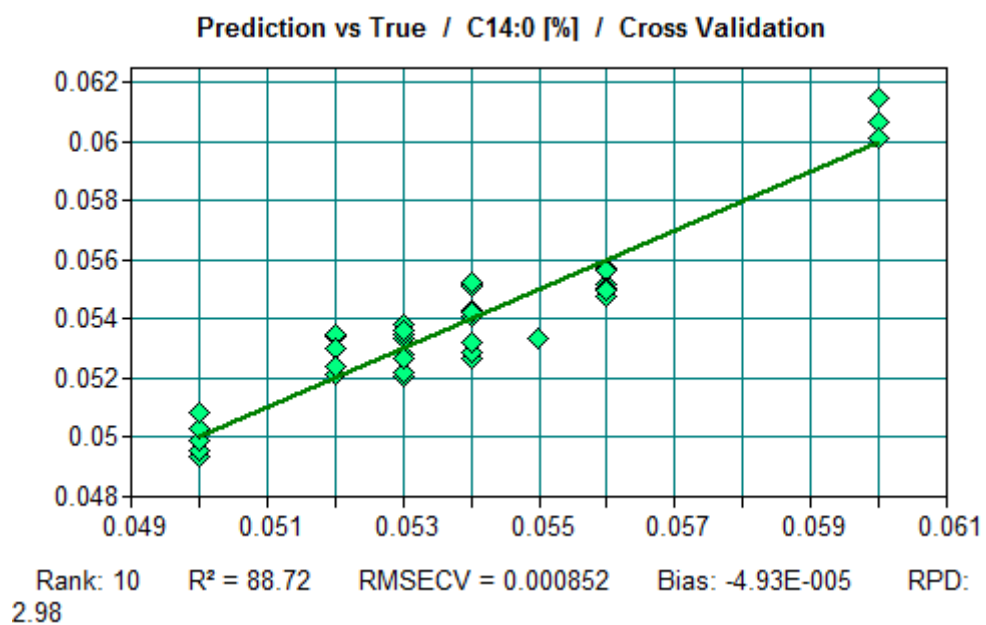


Figura 12.53. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C14:0 do óleo de colza crú.

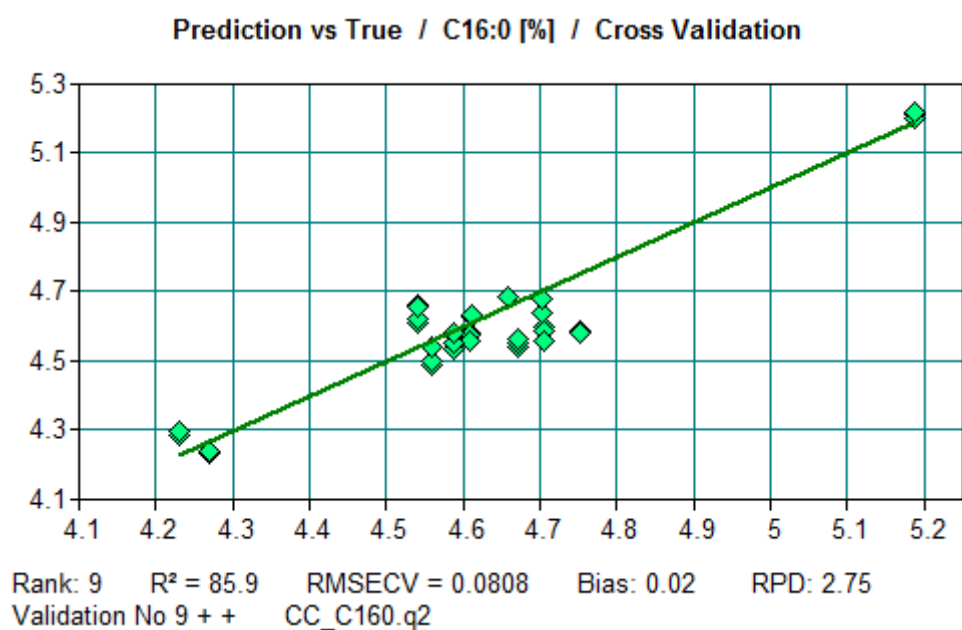


Figura 12.54. Retas de calibração do modelo do ácido gordo C16:0 do óleo de colza crú.

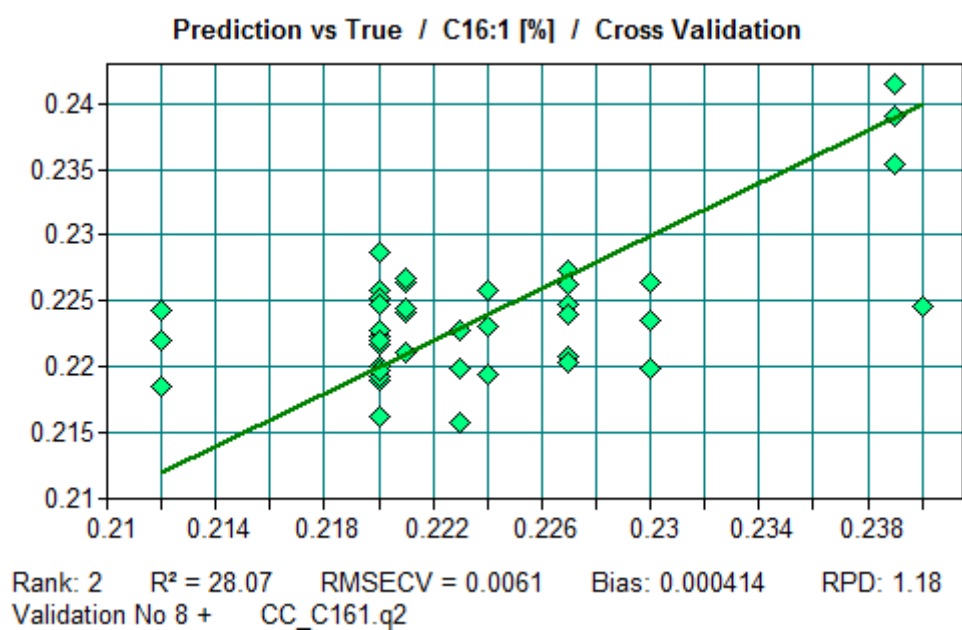


Figura 12.55. Retas de calibração do modelo do ácido gordo C16:1 do óleo de colza crú.

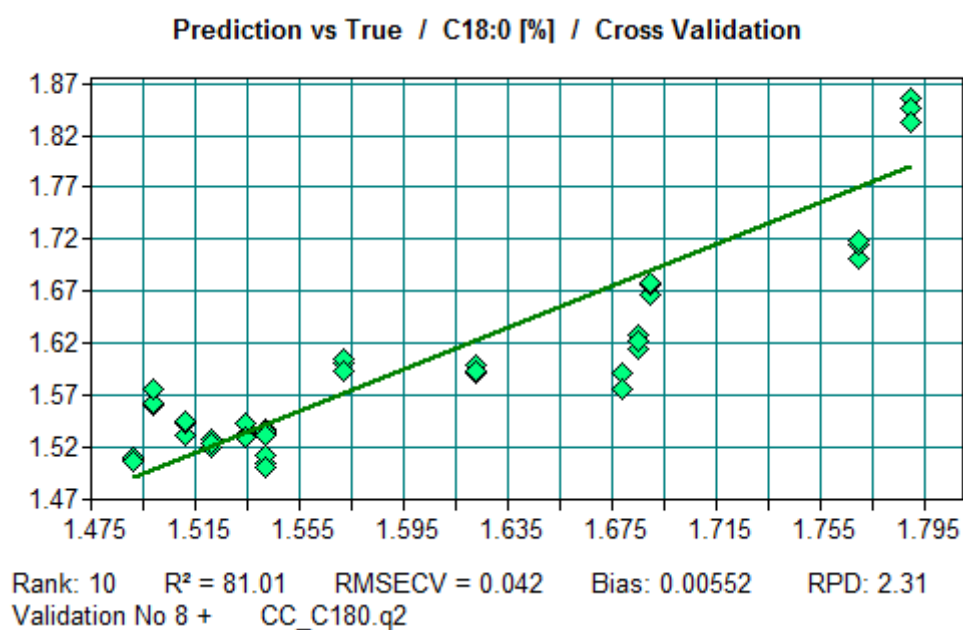


Figura 12.56. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:0 do óleo de colza crú.

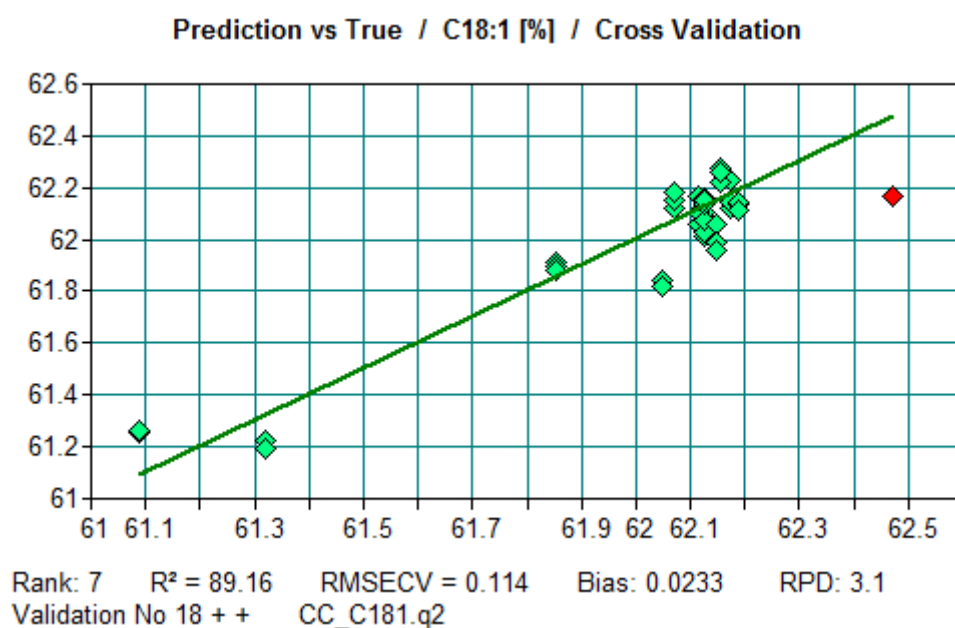


Figura 12.57. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:1 do óleo de colza crú.

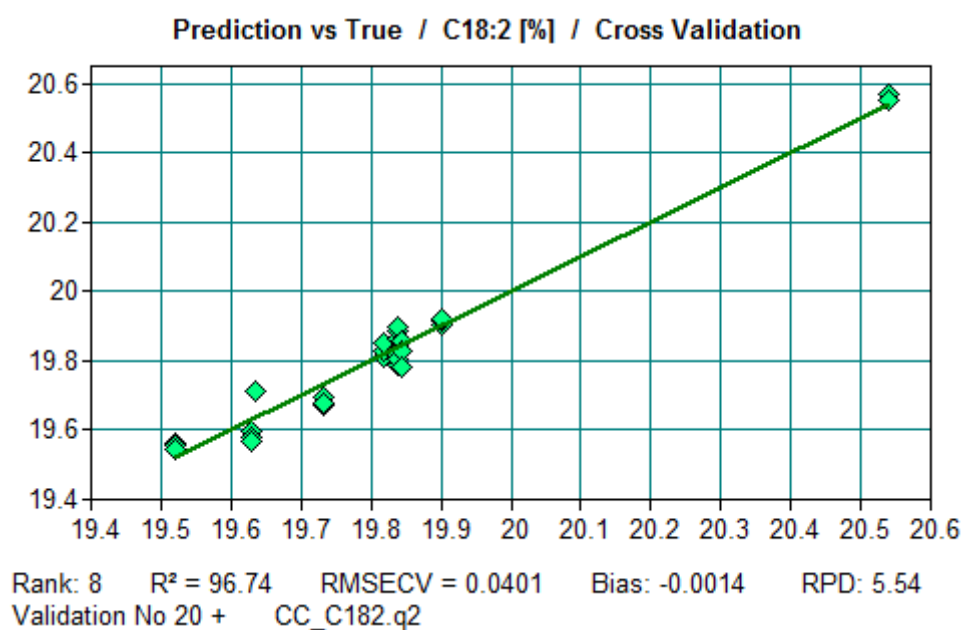


Figura 12.58. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:2 do óleo de colza crú.

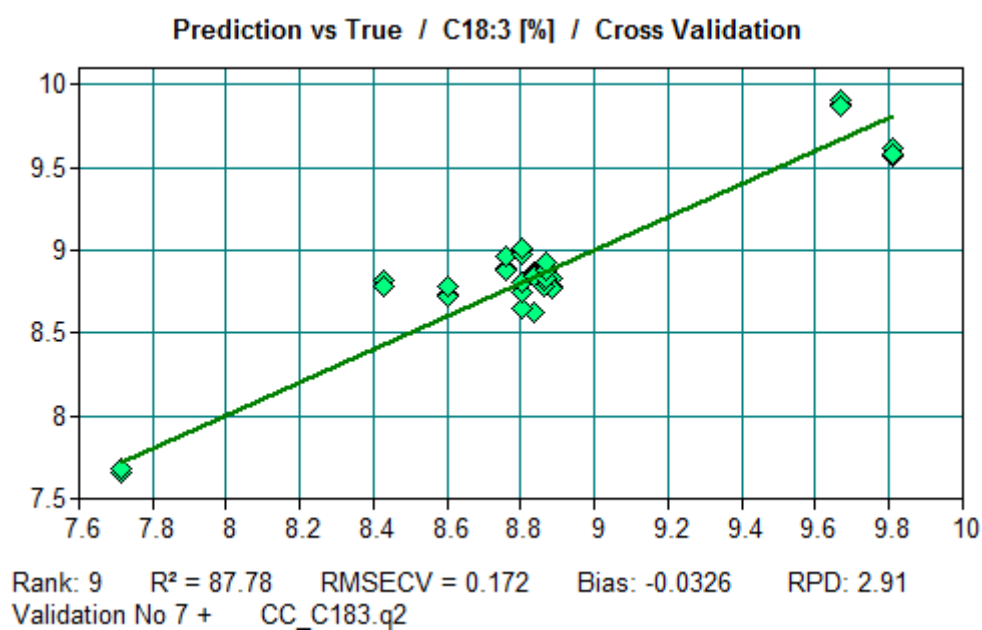


Figura 12.59. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C18:3 do óleo de colza crú.

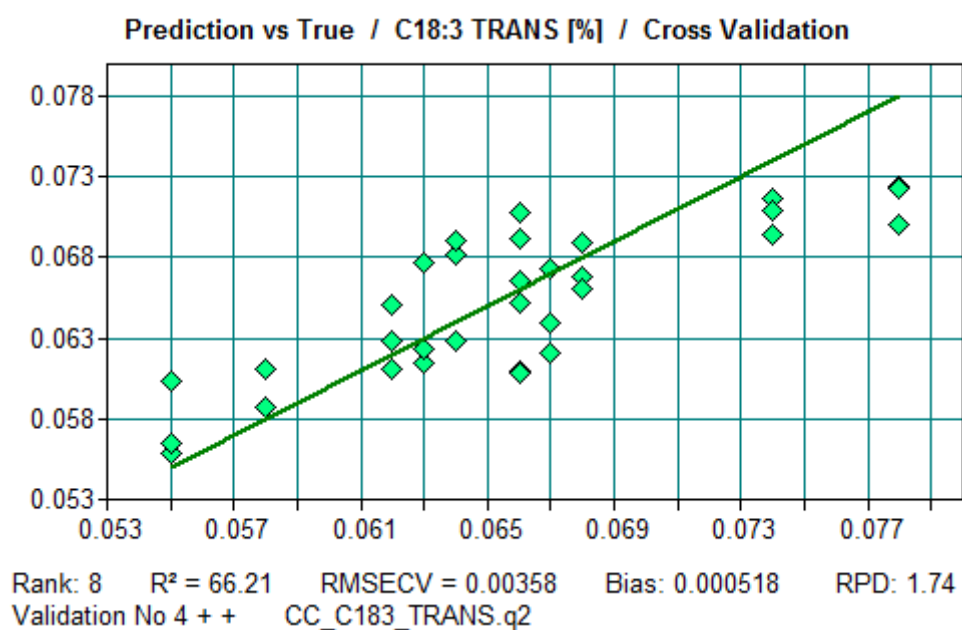


Figura 12.60. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C18:3 (forma trans) do óleo de colza crú.

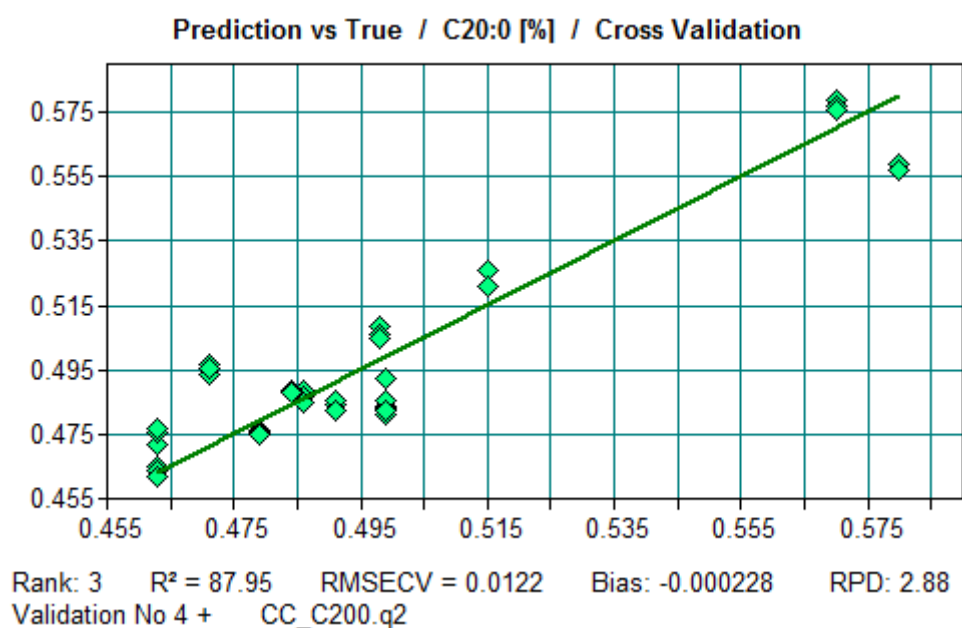


Figura 12.61. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C20:0 do óleo de colza crú.

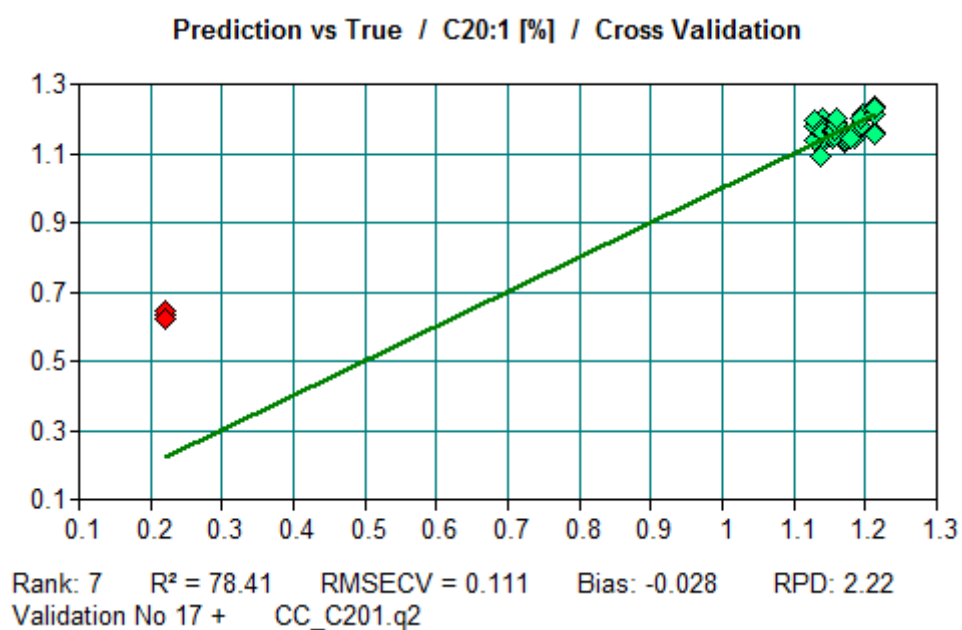


Figura 12.62. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C20:1 do óleo de colza crú.

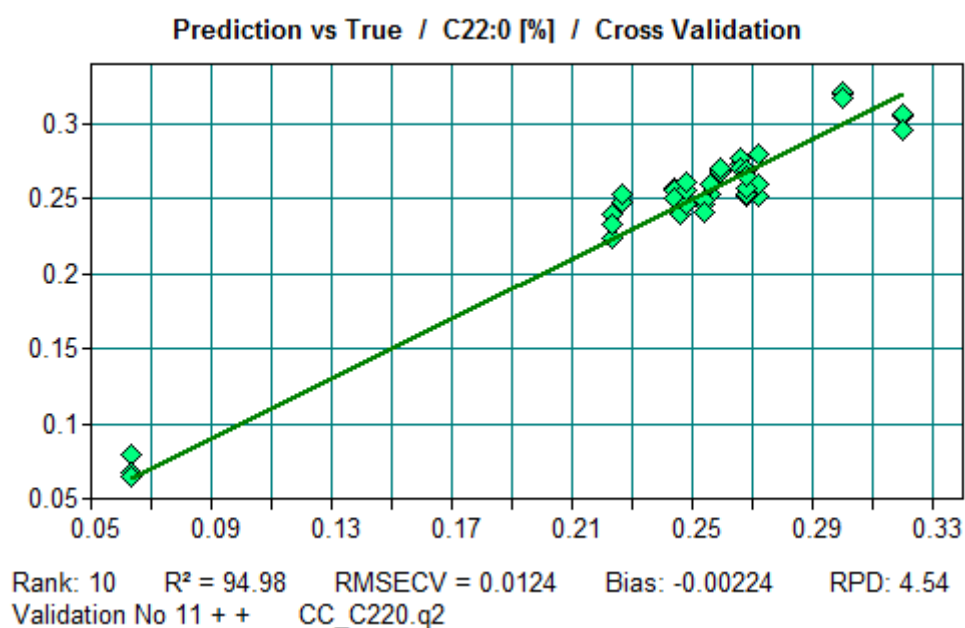


Figura 12.63. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C22:0 do óleo de colza crú.

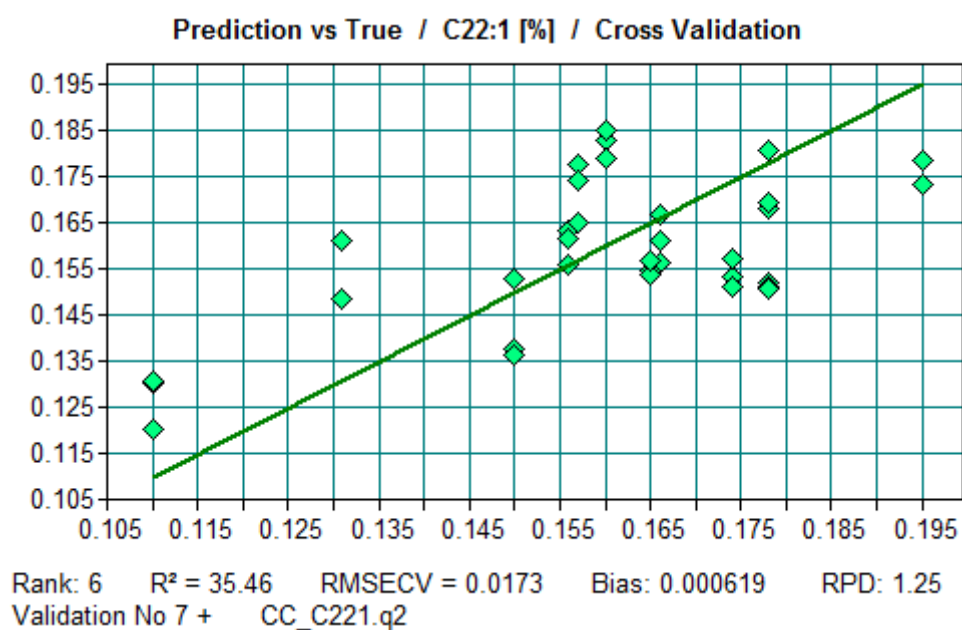


Figura 12.64. Retas de calibração do modelo do ácido gordo C22:1 do óleo de colza crú.

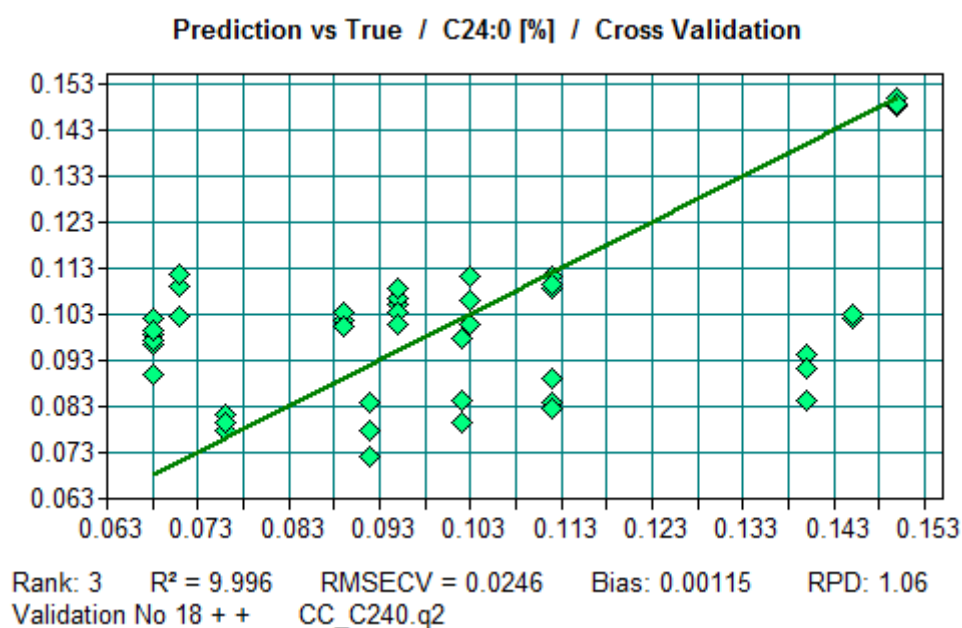


Figura 12.65. Retas de calibração do modelo do ácido gordo C24:0 do óleo de colza crú.

12.3.6. Azeite

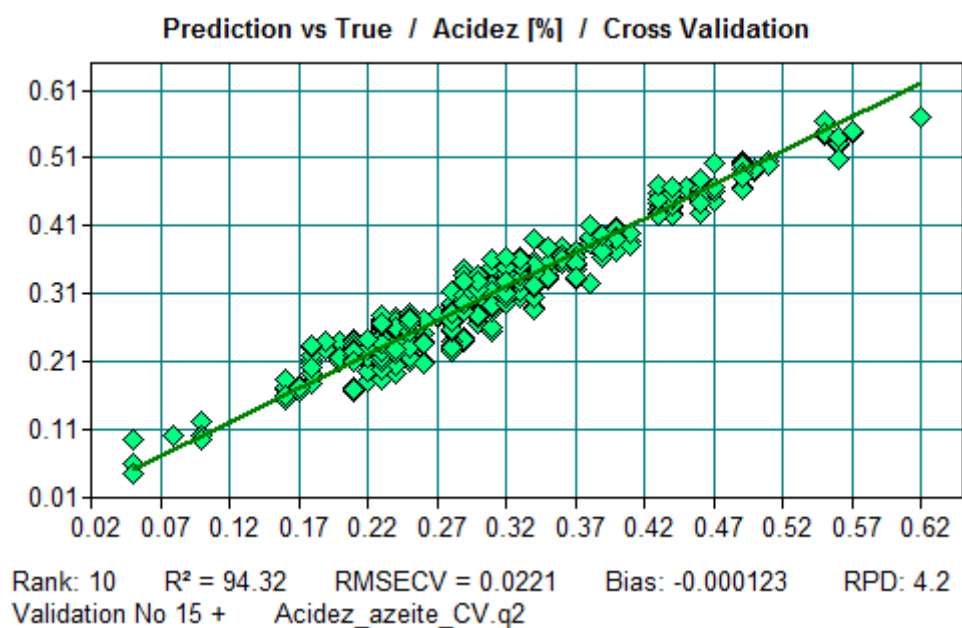


Figura 12.66. Reta de calibração do modelo da acidez do Azeite.

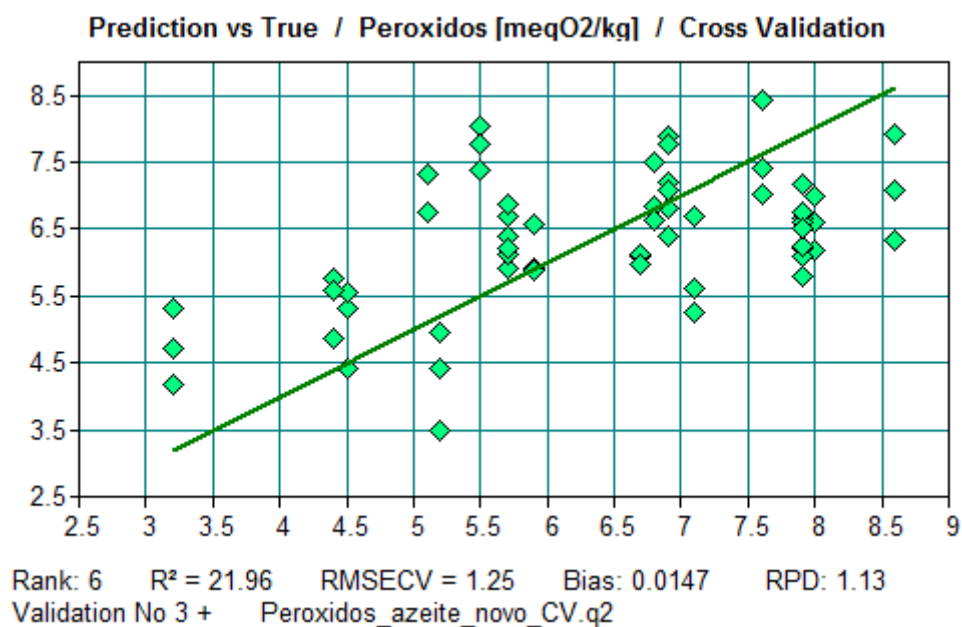


Figura 12.67. Reta de calibração do modelo do índice de peróxidos do azeite.

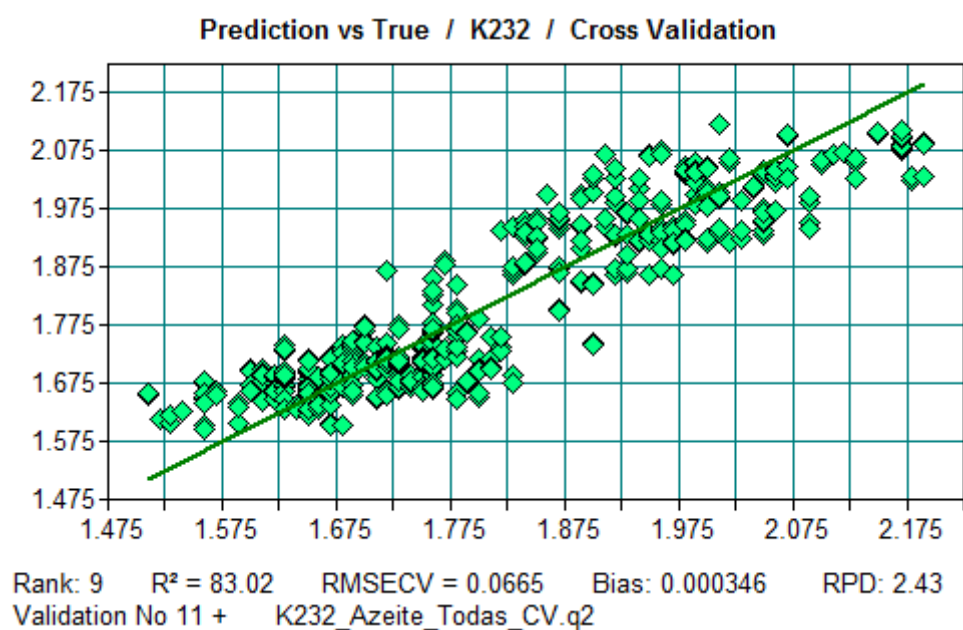


Figura 12.68. Retas de calibração do modelo da absorvância K232 do Azeite.

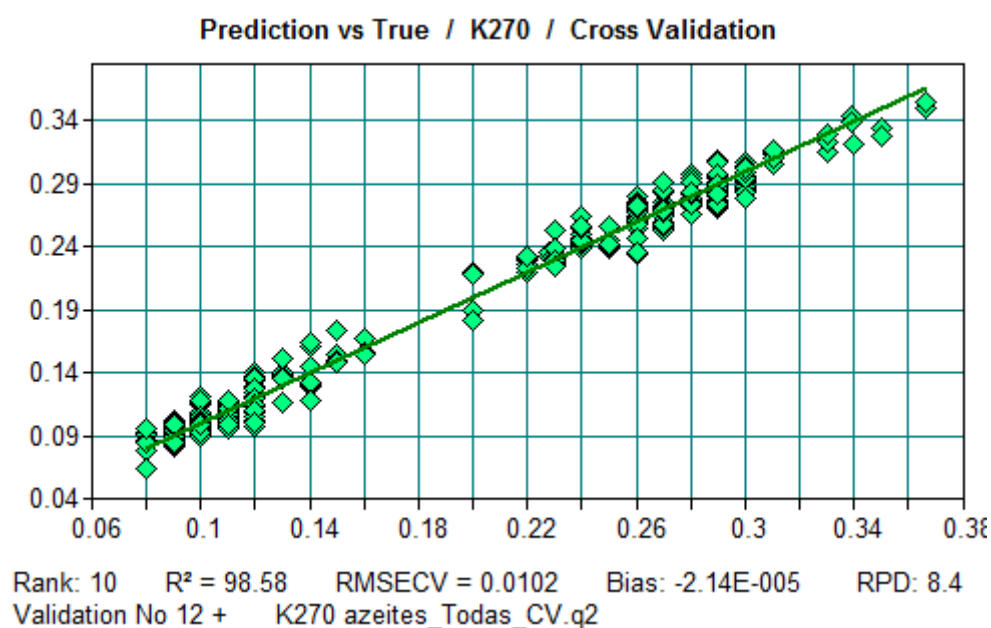


Figura 12.69. Retas de calibração do modelo da absorvância K270 do Azeite.

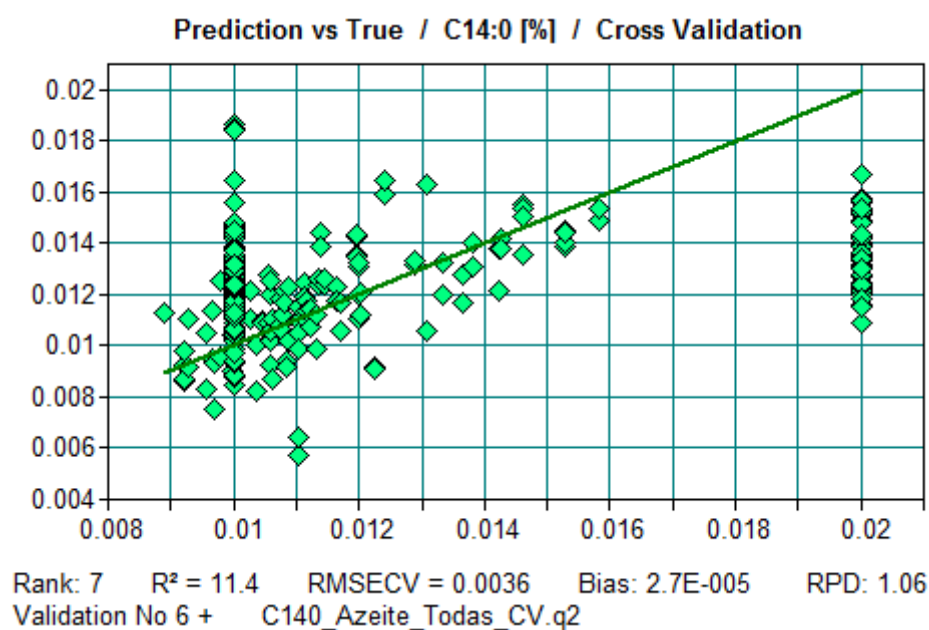


Figura 12.70. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C14:0 do Azeite.

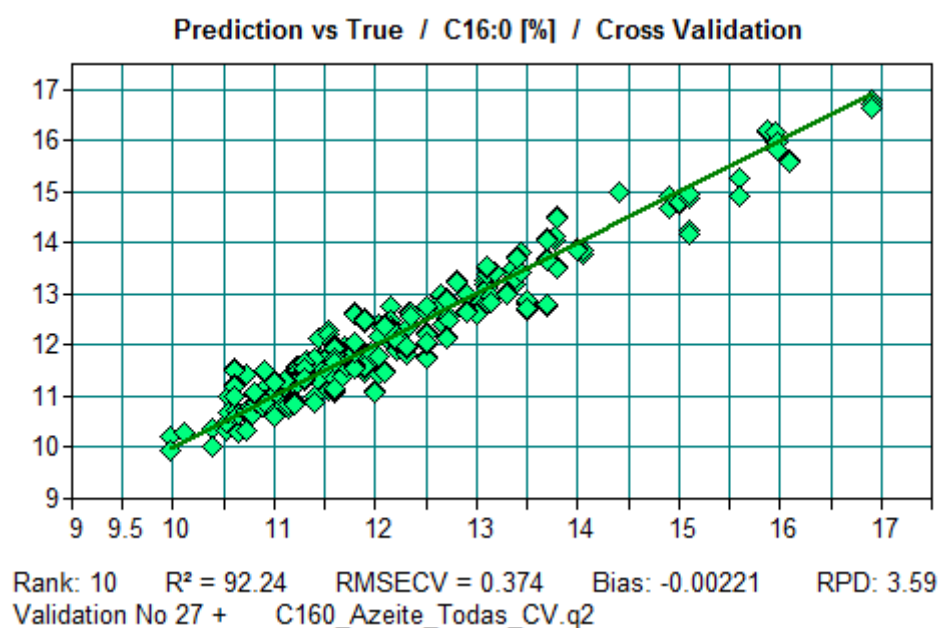


Figura 12.71. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C16:0 do Azeite.

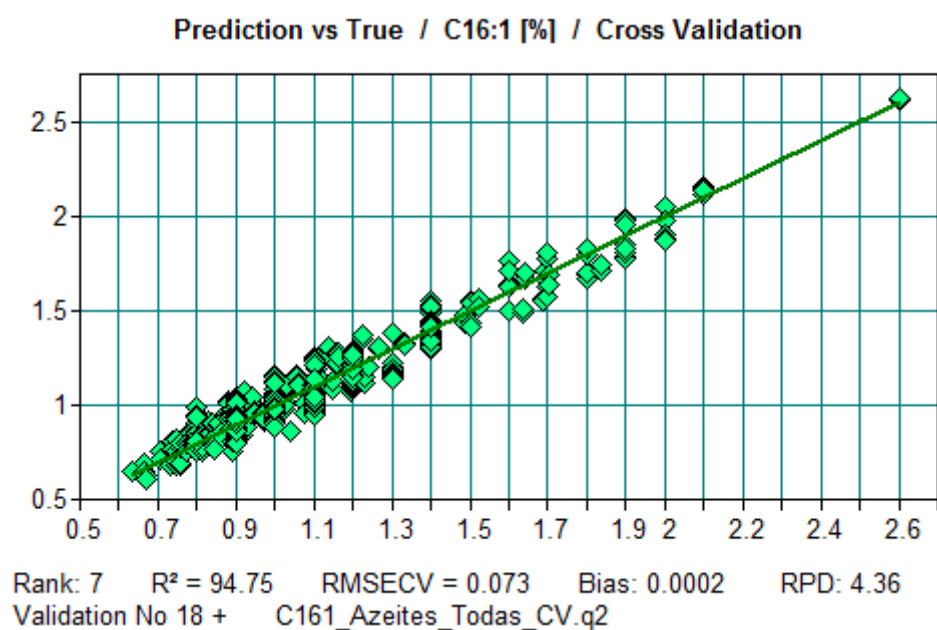


Figura 12.72. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C16:1 do Azeite.

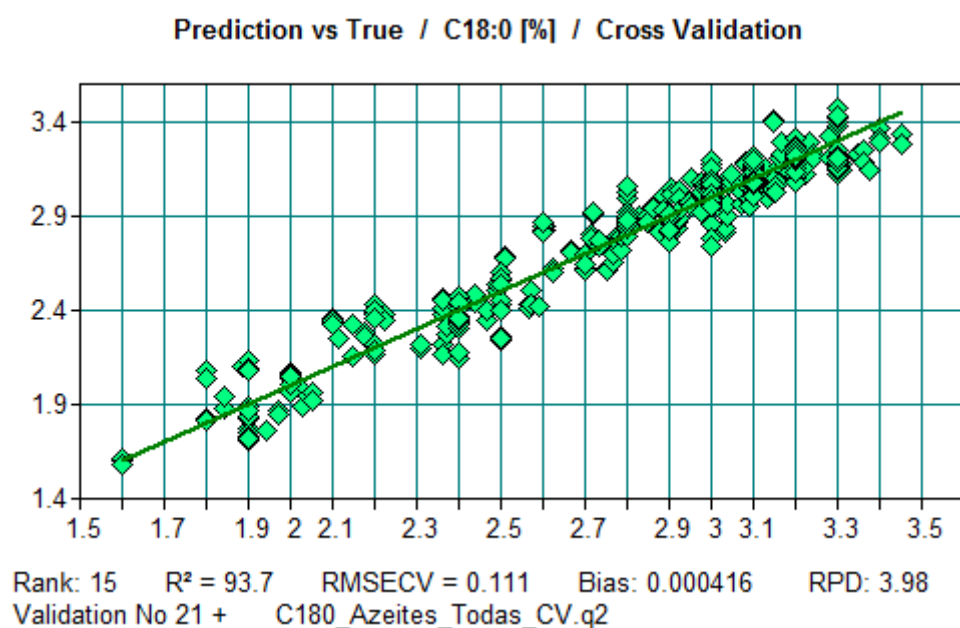


Figura 12.73. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C18:0 do Azeite.

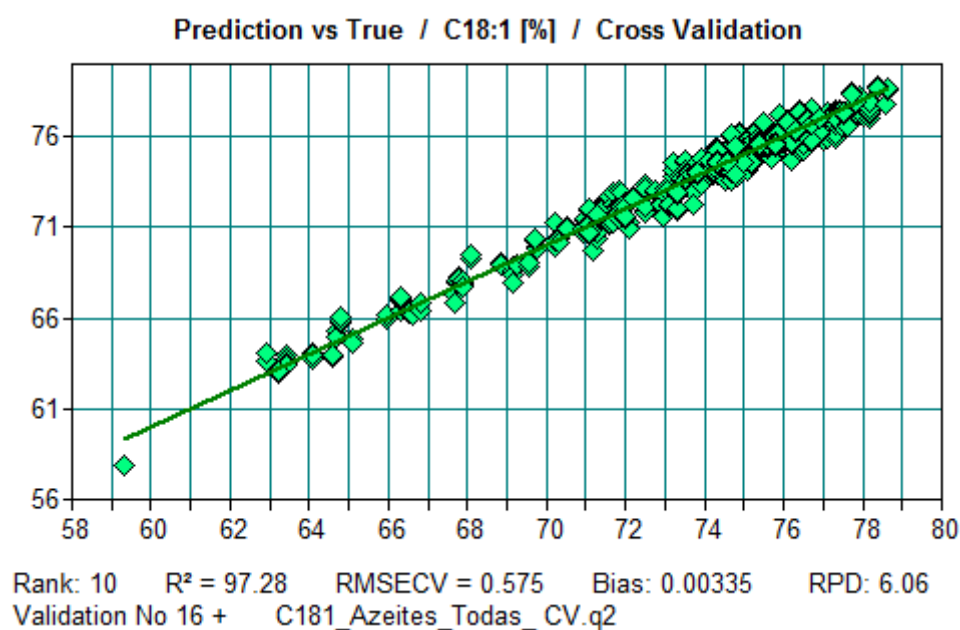


Figura 12.74. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C18:1 do Azeite.

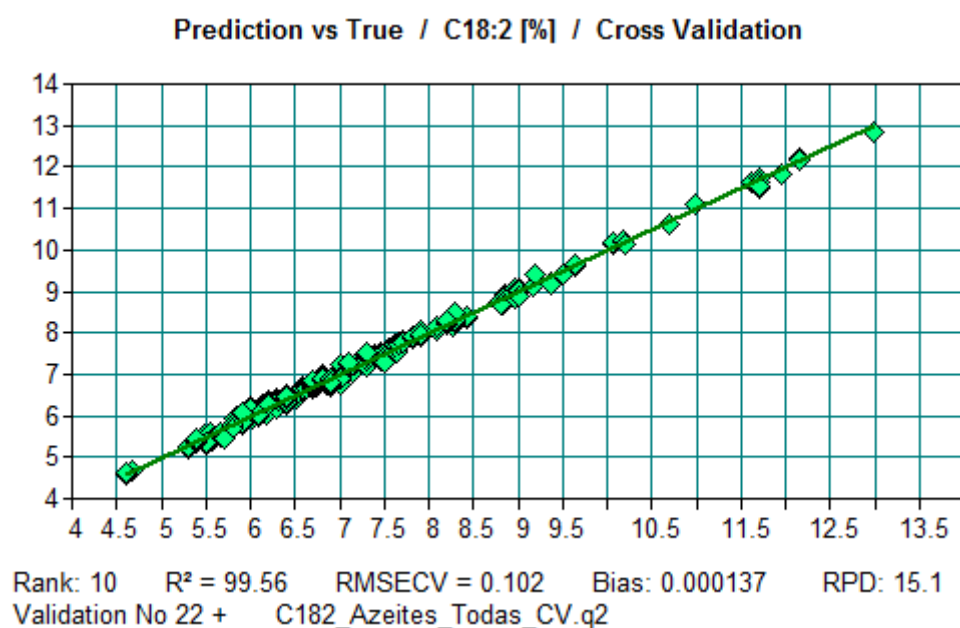


Figura 12.75. Retra de calibração do modelo do ácido gordo C18:2 do Azeite.

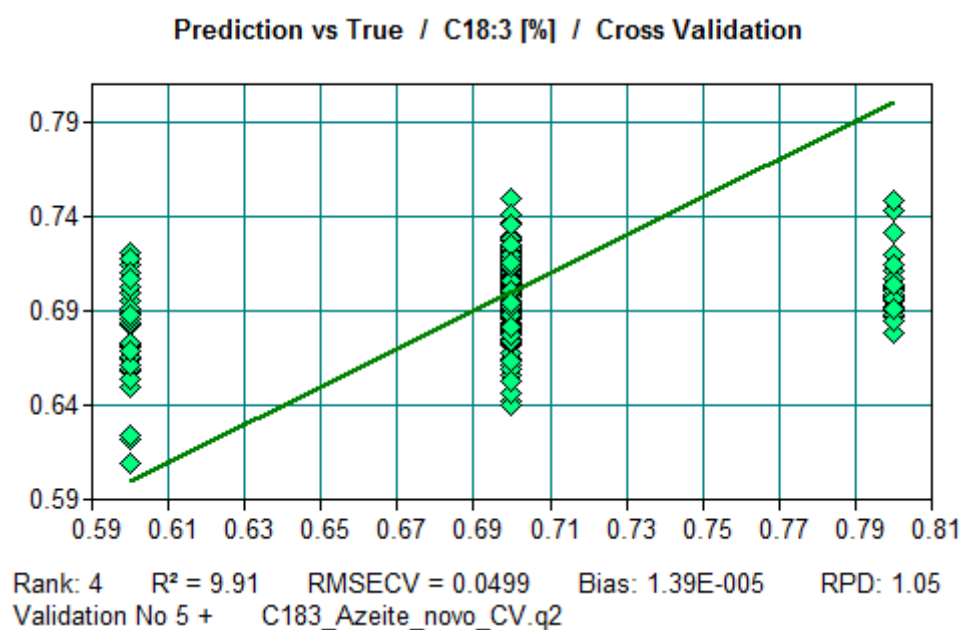


Figura 12.76. Retas de calibração do modelo do ácido gordo C18:3 do Azeite.

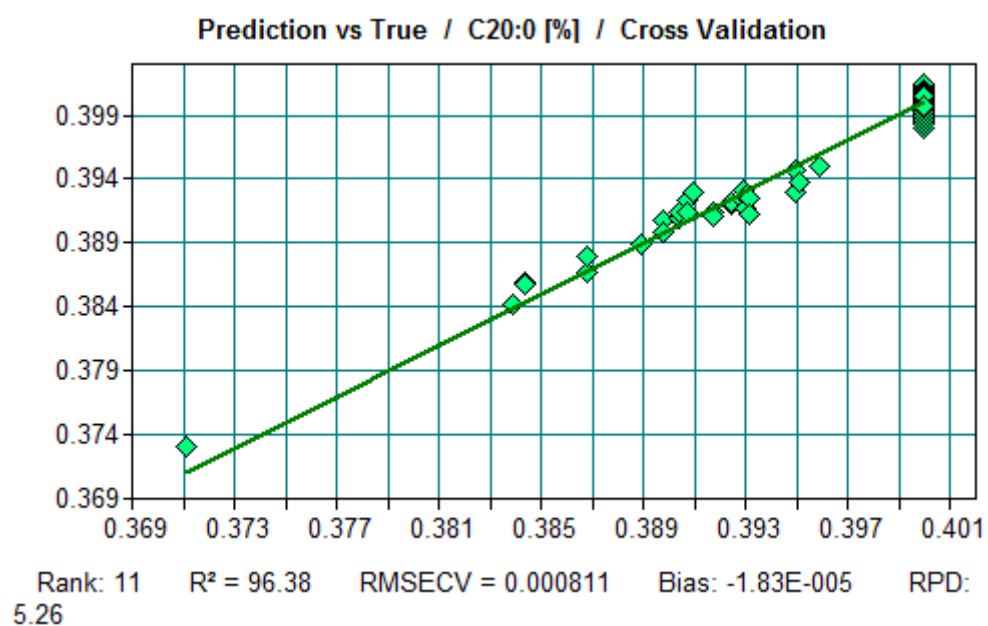


Figura 12.77. Retas de calibração do modelo do ácido gordo C20:0 do Azeite.

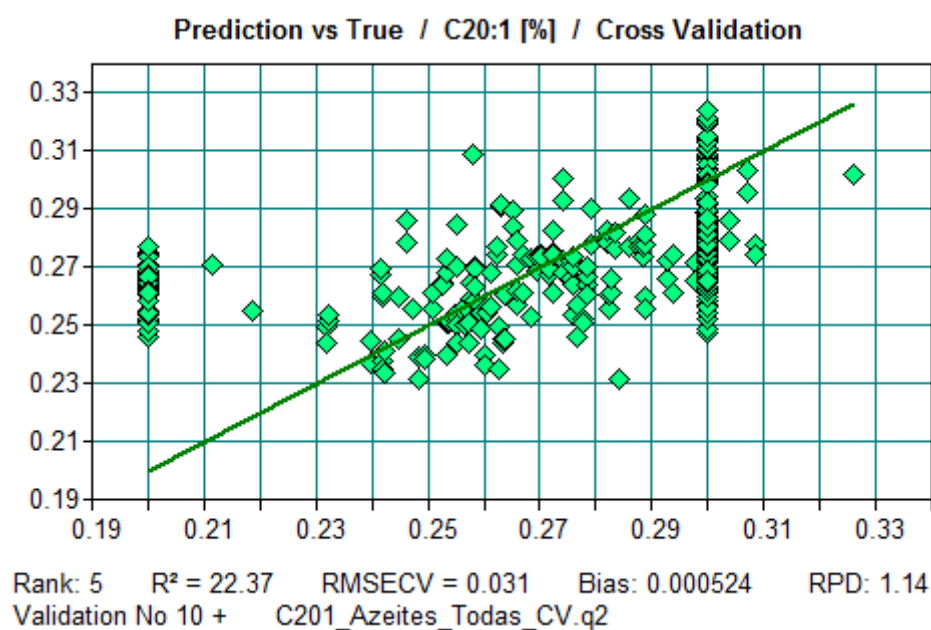


Figura 12.78. Retas de calibração do modelo do ácido gordo C20:1 do Azeite.

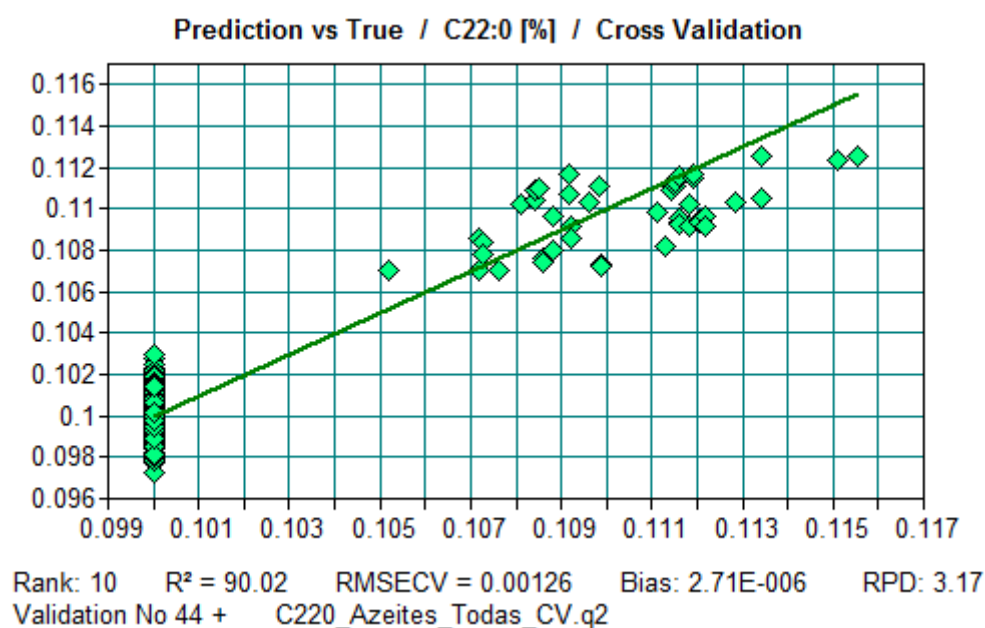


Figura 12.79. Retas de calibração do modelo do ácido gordo C22:0 do Azeite.

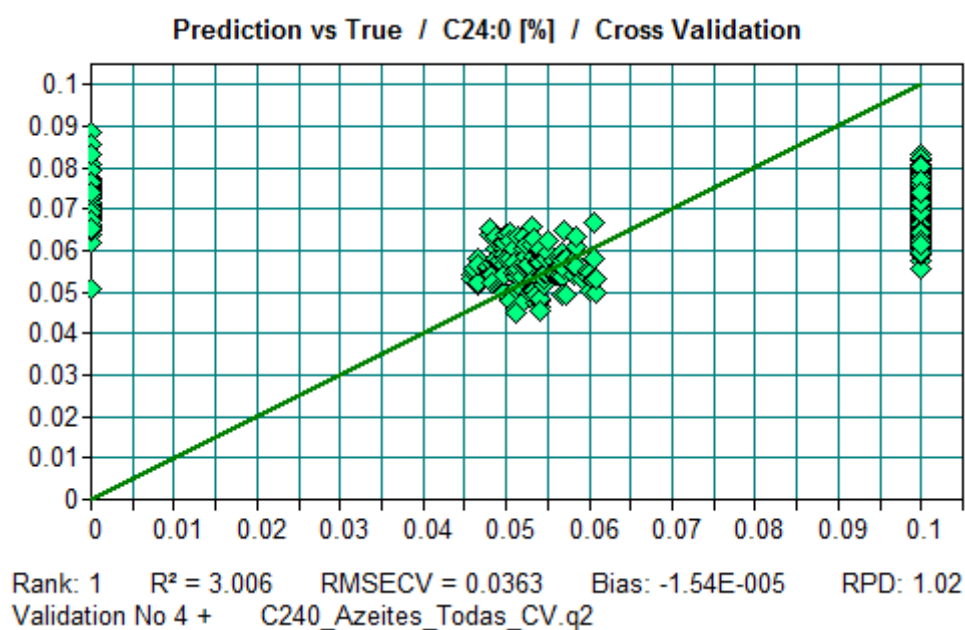


Figura 12.80. Reta de calibração do modelo do ácido gordo C24:0 do Azeite.

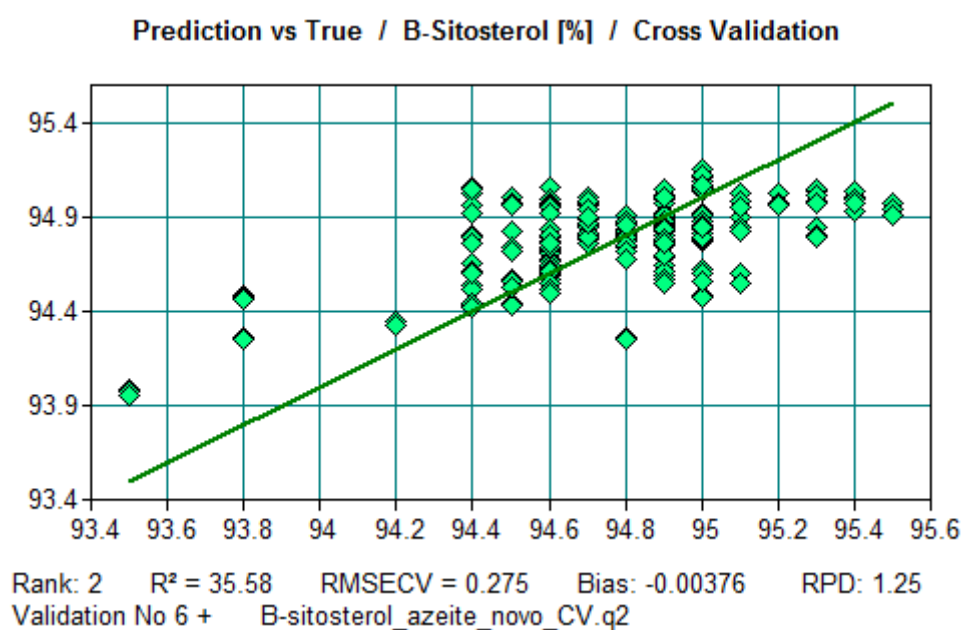


Figura 12.81. Reta de calibração do modelo do β -Sitosterol do Azeite.

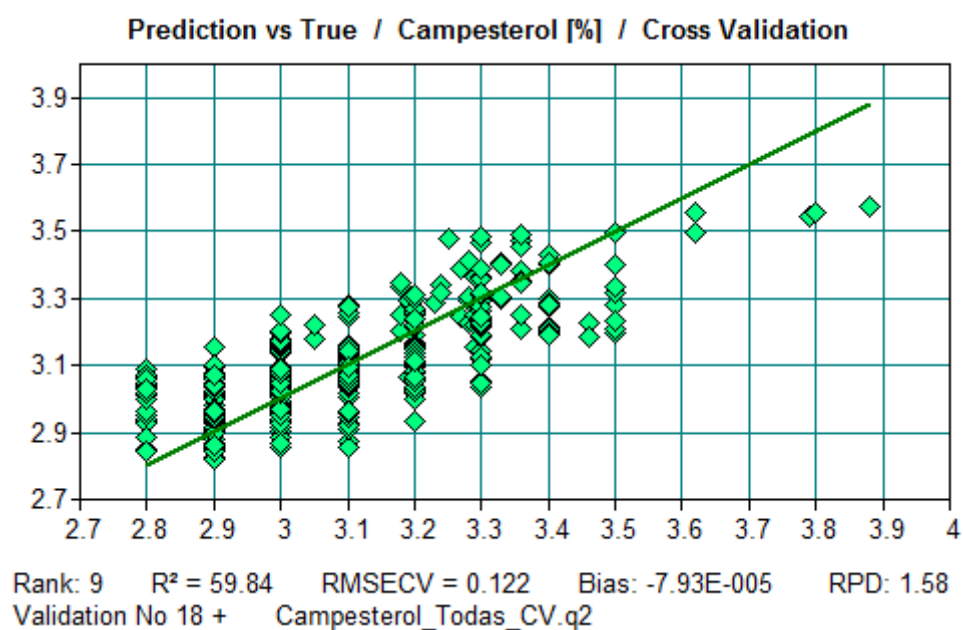


Figura 12.82. Retra de calibração do modelo do Campesterol do Azeite.

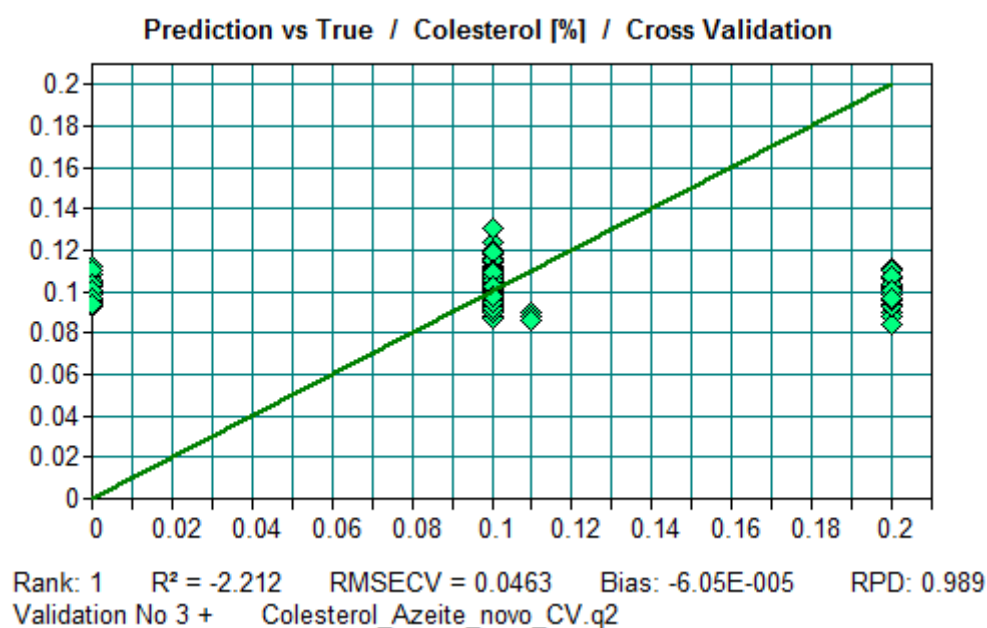


Figura 12.83. Retra de calibração do modelo do Colesterol do Azeite.

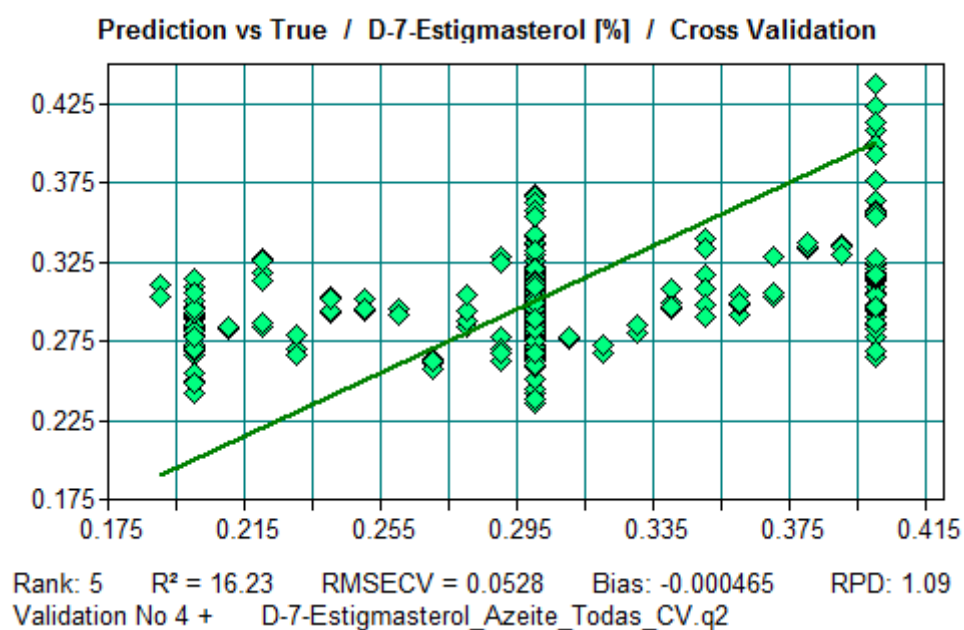


Figura 12.84. Retra de calibração do modelo do Δ -7-Estigmasterol do Azeite.

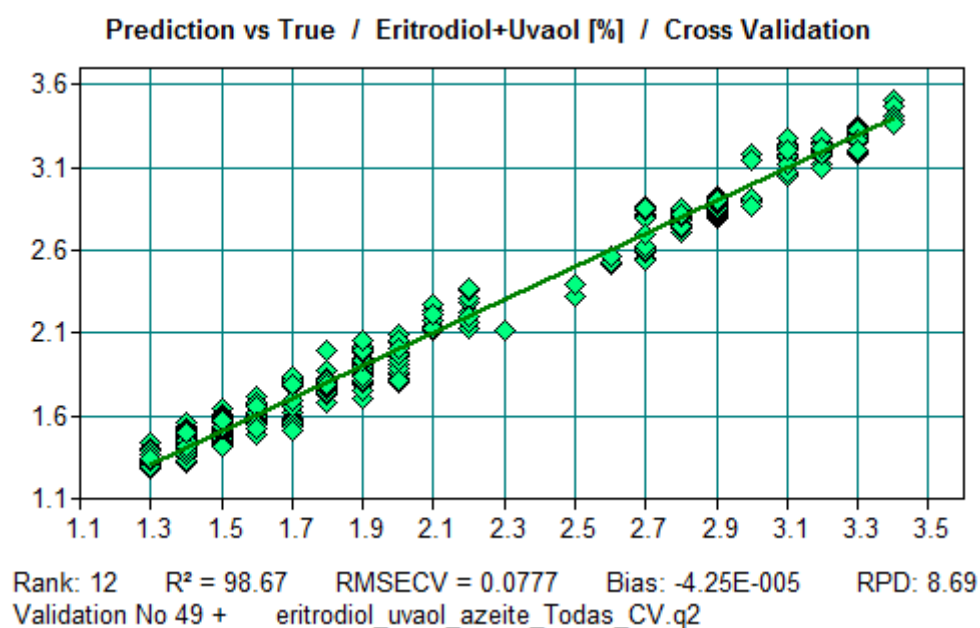


Figura 12.85. Retra de calibração do modelo do Eritrodiol e Uvaol do Azeite.

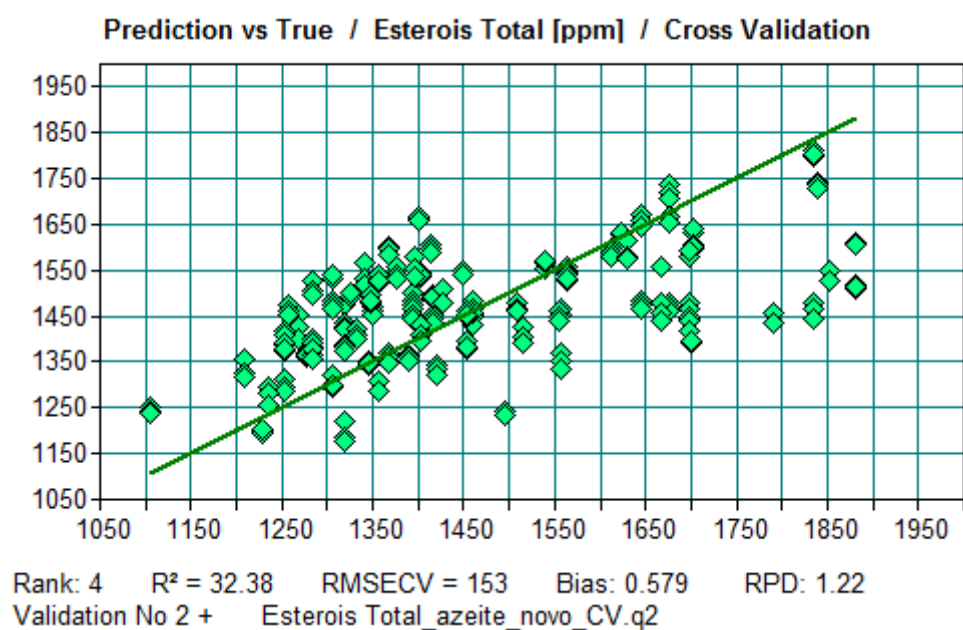


Figura 12.86. Reta de calibração do modelo dos Esteróis totais do Azeite.

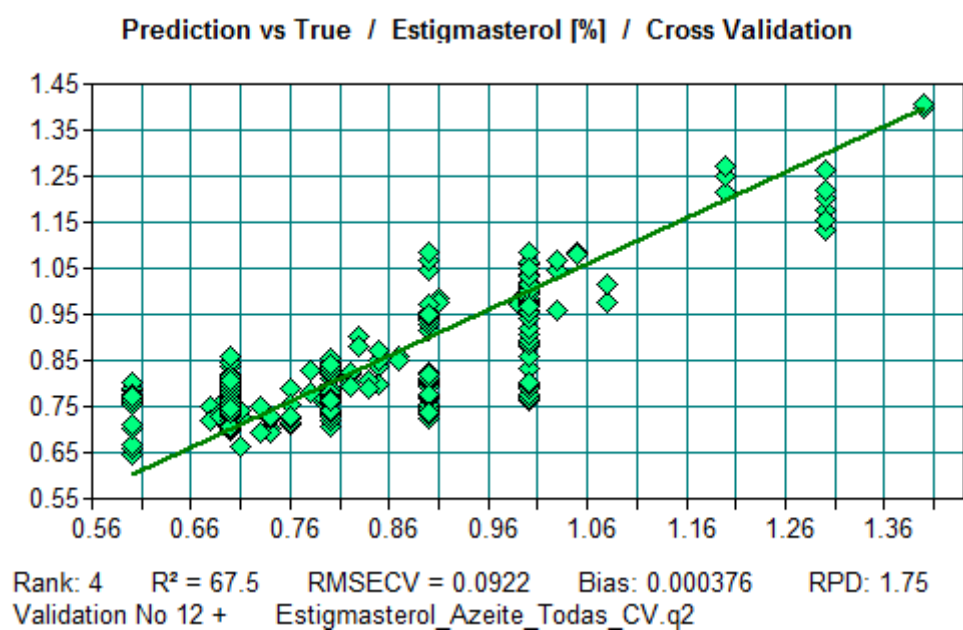


Figura 12.87. Reta de calibração do modelo do Estigmasterol do Azeite.

12.4. Anexo D: Anexo V do Regulamento (CEE) 2568/1991

1991R2568 — PT — 01.04.2011 — 023.001 — 41

▼B

ANEXO V

DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO E DO TEOR DE ESTERÓIS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA COM COLUNA CAPILAR

1. OBJECTIVO

O método descreve o processo de determinação do teor de esteróis, simples e totais, das matérias gordas.

2. FUNDAMENTO

A matéria gorda, adicionada de α -colestanol como padrão interno, é saponificada com hidróxido de potássio em solução etanólica, em seguida, o insaponificável é extraído com éter etílico.

A fracção esterólica é separada do extracto insaponificável por cromatografia em camada fina de gel de sílica básica; os esteróis recuperados no gel de sílica são transformados em trimetilsililéteres e analisados por cromatografia em fase gasosa em coluna capilar.

3. APARELHOS E UTENSÍLIOS

3.1. Balão de 250 ml, equipado com um refrigerador de refluxo com juntas esmerilhadas.

3.2. Ampola de decantação de 500 ml.

3.3. Balões de 250 ml.

3.4. Equipamento completo para cromatografia em camada fina, com placas de vidro de 20 × 20 cm.

3.5. Lâmpada de ultravioleta, de comprimento de onda de 366 ou 254 nm.

3.6. Micro-seringas de 100 e 500 μ l.

3.7. Cadinho de fundo filtrante com porosidade G3 (poros de 15 a 40 μ m) de, aproximadamente, 2 cm de diâmetro e 5 cm de altura, com junta adequada à filtração no vazio (junta esmerilhada macho 12/21).

3.8. Frasco de kitasato de 50 ml com junta esmerilhada fêmea 12/21, adaptável ao cadinho de fundo filtrante (ponto 3.7).

3.9. Tubo de centrifugação de fundo cónico, de 10 ml, com rolha hermética.

3.10. Cromatógrafo de gás adequado ao funcionamento com coluna capilar, dotado de um sistema de separação, constituído por:

3.10.1. Forno com termóstato para a coluna, que permita manter a temperatura desejada com uma precisão de ± 1 °C.

3.10.2. Câmara de injeção e vaporização de temperatura regulável, com elemento vaporizador de vidro persilanzado.

3.10.3. Detector de ionização de chama e conversor-amplificador.

3.10.4. Registador-integrador adequado ao funcionamento com o conversor-amplificador.

3.10.5. Coluna capilar de vidro ou sílica fundida, de 20 a 30 m de comprimento, com 0,25 a 0,32 mm de diâmetro interno, coberta internamente de líquido SE-52 ou SE-54 ou equivalente, com espessura uniforme compreendida entre 0,10 e 0,30 μ m.

3.10.6. Micro-seringa para cromatografia em fase gasosa de 10 μ l com agulha cementada.

▼B**4. REAGENTES**

- 4.1. Hidróxido de potássio, em solução etanólica cerca de 2 N: dissolvem-se, com arrefecimento, 130 g de hidróxido de potássio (pureza mínima 85 %) em 200 ml de água destilada e completa-se até um litro com etanol. A solução conserva-se em garrafas de vidro escuro bem fechadas.
- 4.2. Éter etílico puro para análise.
- 4.3. Sulfato de sódio anidro puro para análise.
- 4.4. Placas de vidro cobertas com gel de sílica, sem indicador de fluorescência, de 0,25 mm de espessura (disponíveis no comércio, já prontas para utilização).
- 4.5. Hidróxido de potássio, em solução etanólica 0,2 N: dissolvem-se 13 g de hidróxido de potássio em 20 ml de água destilada e completa-se até um litro com etanol.
- 4.6. Benzeno para cromatografia (ver ponto 5.2.2).
- 4.7. Acetona para cromatografia.
- 4.8. Hexano para cromatografia.
- 4.9. Éter etílico para cromatografia.
- 4.10. Clorofórmio puro para análise.
- 4.11. Solução de referência para cromatografia em camada fina: colesterol ou fitosterol em solução a ►M6 2 % ◄ (m/V) em clorofórmio.
- 4.12. 2', 7' -diclorofluoresceína, em solução etanólica a 0,2 % (m/V). Torna-se ligeiramente básica pela adição de algumas gotas de uma solução alcoólica 2 N de hidróxido de potássio.
- 4.13. Piridina anidra para cromatografia.
- 4.14. Hexametildissilazano.
- 4.15. Trimetilclorossilano.
- 4.16. Solução de verificação de trimetilsililéteres de esteróis: prepara-se no momento da utilização a partir de esteróis puros ou de misturas de esteróis obtidos de óleos que os contenham.
- 4.17. Alfa-colestanol, em solução a 0,2 % (m/V), em clorofórmio (padrão interno).
- 4.18. Gás vector: hidrogénio ou hélio, puro para cromatografia em fase gasosa.
- 4.19. Gases auxiliares:
 - hidrogénio puro para cromatografia em fase gasosa,
 - ar puro para cromatografia em fase gasosa.

5. TÉCNICA**5.1. Preparação do insaponificável**

- 5.1.1. Introduzem-se no balão de 250 ml, por meio de micro-seringa de 500 µl, um volume de solução de alfa-colestanol a 0,2 % (m/V) em clorofórmio (ponto 4.17) que contenha uma quantidade de alfa-colestanol correspondente a cerca de 10 % do teor de esteróis da alíquota da amostra a colher para a determinação. Por exemplo, para 5 g de amostra é necessário juntar 500 µl de solução de alfa-colestanol a 0,2 % (m/V), se se tratar de uma amostra de azeite e 1 500 µl, se se tratar de ►M6 ————— ◄ óleo de bagaço de azeitona.

Evapora-se numa corrente de azoto até à secura e, em seguida, pesam-se exactamente 5 g de amostra seca e filtrada para o mesmo balão.

▼ **B**

No caso dos óleos ►**M6** ————— ◀ que contêm quantidades consideráveis de colesterol, pode observar-se um pico com um tempo de retenção idêntico ao do colestanol. Nesse caso, é necessário analisar a fracção esterólica com e sem padrão interno ►**M6** ou utilizar, em vez de colestanol, betulinol ◀.

- 5.1.2. Juntam-se 50 ml de ►**C1** solução etanólica de hidróxido de potássio 2 N ◀, monta-se o refrigerador de refluxo e aquece-se em banho-maria até uma ligeira ebulição, mantendo uma agitação enérgica até que se produza a saponificação (a solução fica límpida). Continua-se a aquecer durante 20 minutos, juntam-se 50 ml de água destilada que se faz descer do alto do refrigerador, desliga-se o refrigerador e arrefece-se o balão a cerca de 30° C.

- 5.1.3. Transvasa-se o conteúdo do balão quantitativamente para a ampola de decantação de 500 ml, utilizando diversas vezes água destilada, num total de aproximadamente 50 ml. Juntam-se cerca de 80 ml de éter etílico, agita-se energeticamente durante cerca de 30 segundos e deixa-se que a separação se produza (nota 1).

Separa-se a fase aquosa inferior recolhendo-a numa outra ampola de decantação.

Procede-se ainda a duas extracções na fase aquosa, de acordo com as mesmas modalidades, utilizando de cada vez 60-70 ml de éter etílico.

Nota 1: As eventuais emulsões podem ser eliminadas juntando, com um esguicho, uma pequena quantidade de álcool etílico ou metílico.

- 5.1.4. Reúnem-se os extractos etéreos numa ampola de decantação e lava-se com água destilada (50 ml de cada vez), até obter uma reacção neutra da água de lavagem.

Elimina-se a água de lavagem, seca-se ►**C1** filtrando ◀ com sulfato de sódio anidro num balão de 250 ml previamente pesado, lavando o funil e o filtro com pequenas quantidades de éter etílico.

- 5.1.5. Destila-se o éter até obter poucos mililitros, e seca-se em seguida sob ligeiro vácuo ou numa corrente de azoto; completa-se a secagem na estufa a 100° C durante cerca de um quarto de hora e pesa-se após arrefecimento num exsiccador.

- 5.2. Separação da fracção esterólica

- 5.2.1. Preparação das placas básicas: imergem-se completamente as placas com gel de sílica (ponto 4.4) na ►**C1** solução etanólica 0,2 N ◀ de hidróxido de potássio (ponto 4.5) durante 10 segundos; em seguida, deixam-se fechadas durante duas horas sob um exaustor e, por último, colocam-se na estufa a 100° C durante uma hora.

Retiram-se da estufa e conservam-se num exsiccador com cloreto de cálcio até ao momento da utilização (as placas assim tratadas devem ser utilizadas no prazo de quinze dias).

Nota 2: A utilização de placas de gel de sílica básica para a separação da fracção esterólica ►**C1** torna desnecessário ◀ o tratamento do insaponificável com alumina. Deste modo, todos os compostos de natureza ácida (ácidos gordos e outros) ficam retidos na linha de partida. Assim, a mancha de esteróis fica nitidamente separada da mancha de álcoois alifáticos e triterpénicos.

▼ B

- 5.2.2. Introduce-se na câmara de revelação das placas uma mistura de benzeno e acetona a 95/5 (V/V) até uma altura de aproximadamente 1 cm. Pode utilizar-se, em alternativa, uma mistura de hexano e éter etílico a 55/35 % (V/V). Fecha-se a câmara com uma tampa adequada e deixa-se em repouso durante, pelo menos, meia hora, de modo a que se estabeleça o equilíbrio líquido/vapor. É possível fixar nas superfícies internas da câmara folhas de papel de filtro que mergulham no eluente: esta precaução permite reduzir em cerca de um terço o tempo de revelação e obter uma eluição dos componentes mais uniforme e regular.

Nota 3: A fim de obter condições de eluição perfeitamente reprodutíveis, a mistura deve ser mudada em cada ensaio.

- 5.2.3. Prepara-se uma solução a cerca de 5 % (m/V) de insaponificável (ponto 5.1.5) em clorofórmio e, com a micro-seringa de 100 µl, põem-se na placa cromatográfica (ponto 5.2.1), a aproximadamente 2 cm do bordo, 0,3 ml da solução supracitada numa linha contínua, o mais fina e uniforme possível. No alinhamento da linha de partida deita-se, numa das extremidades da placa, 2-3 µl da solução de referência de esteróis (ponto 4.11), a fim de identificar a mancha de esteróis quando da última revelação.
- 5.2.4. Coloca-se a placa na câmara de revelação, preparada como descrito no ponto 5.2.2. A temperatura ambiente deve ser mantida entre 15 e 20° C. Fecha-se imediatamente a câmara com a tampa e deixa-se eluir até que a frente de solvente chegue a cerca de 1 cm do bordo superior da placa. Em seguida, retira-se a placa da câmara de revelação e faz-se evaporar o solvente numa corrente de ar quente, ou deixando a placa sob um exaustor durante alguns momentos.
- 5.2.5. Nebuliza-se a placa, ligeira e uniforme, com a solução de 2,7-dicloro-fluoresceína. Quando a placa é observada ao ultra-violeta, a mancha de esteróis é identificada por alinhamento com a mancha obtida com a solução de referência; delimita-se a mancha com um lápis preto ao longo da margem de fluorescência.
- 5.2.6. Raspa-se com uma espátula metálica o gel de sílica na zona delimitada. O material retirado, finamente triturado, é introduzido no cadinho de fundo filtrante (ponto 3.7); juntam-se 10 ml de clorofórmio quente, mistura-se cuidadosamente com a espátula metálica e filtra-se no vazio; em seguida recolhe-se o filtrado no frasco de kitasato (ponto 3.8) ligado ao cadinho de fundo filtrante.

Lava-se o resíduo no cadinho três vezes com éter etílico (cerca de 10 ml de cada vez) e recolhe-se o filtrado no frasco de kitasato adaptado ao cadinho de fundo filtrante. Evapora-se o filtrado até se obter um volume de cerca de 4 a 5 ml; transvasa-se a solução residual para um tubo de centrifugação de 10 ml (ponto 3.9), previamente pesado, e seca-se aquecendo ligeiramente numa leve corrente de azoto. Deitam-se algumas gotas de acetona, leva-se novamente à secura, coloca-se durante cerca de 10 minutos na estufa a 105° C, deixa-se arrefecer no exsiccador e pesa-se.

O resíduo contido no tubo é constituído pela fracção esteróica.

5.3. Preparação dos trimetilsililéteres

- 5.3.1. No tubo de centrifugação que contém a fracção esteróica, junta-se o reagente de sililação, constituído por uma mistura de piridina, hexametildissilazano e trimetilclorossilano 9 + 3 + 1 (V/V/V) (nota 4), numa proporção de 50 µl por miligrama de esteróis, evitando qualquer absorção de humidade (nota 5).

Nota 4: Existem no comércio soluções prontas para utilização; além disso, encontram-se também outros reagentes silanizantes como, por exemplo, o N,O (trimetilsilil) acetamida + 1 % de trimetilclorossilano, a diluir num volume igual de piridina anidra.

▼ B

- 5.3.2. Tapa-se o tubo de centrifugação agita-se cuidadosamente (sem virar) até à solubilização completa dos esteróis. Deixa-se repousar durante pelo menos 15 minutos, à temperatura ambiente e, em seguida, centrifuga-se durante alguns minutos: a solução límpida está pronta para análise por cromatografia em fase gasosa.

Nota 5: A ligeira opalescência que se pode eventualmente formar é normal e não provoca qualquer perturbação. A formação de um floculado branco ou o aparecimento de uma coloração rosa indicam a presença de humidade ou a deterioração do reagente. Neste caso, a análise deve ser repetida.

- 5.4. Análise por cromatografia em fase gasosa

- 5.4.1. Operações preliminares, condicionamento da coluna

- 5.4.1.1. Instala-se a coluna num cromatógrafo de gás, ligando a extremidade da entrada à câmara de injeção e a extremidade de saída ao detector.

Efectuam-se os controlos gerais do conjunto de cromatografia em fase gasosa (hermeticidade do circuito dos gases, eficácia do detector, eficácia do sistema de separação e do sistema de registo, etc.).

- 5.4.1.2. Se a coluna for utilizada pela primeira vez, é aconselhável proceder à sua maturação. Faz-se passar um ligeiro fluxo gasoso e inicia-se um aquecimento gradual até atingir uma temperatura pelo menos 20° C superior à temperatura de trabalho (nota 6). Mantém-se essa temperatura durante pelo menos duas horas; em seguida, leva-se o conjunto às condições de funcionamento (regulação do fluxo gasoso e da separação, inflamação da chama, ligação ao registador electrónico, regulação de temperatura do forno para a coluna, do detector e do injecto, etc.) e regista-se o sinal com uma sensibilidade pelo menos duas vezes superior à prevista para a realização da análise. O traçado da linha base obtida deve ser linear, isento de picos de qualquer natureza e não deve apresentar derivações.

Uma derivação rectilínea negativa indica uma hermeticidade imperfeita das ligações da coluna; uma derivação positiva indica um condicionamento insuficiente da coluna.

Nota 6: A temperatura de condicionamento deve ser sempre inferior pelo menos 20° C à temperatura máxima prevista para o líquido estacionário utilizado.

- 5.4.2. Escolha das condições de funcionamento

- 5.4.2.1. As condições de funcionamento normais são as seguintes:

- temperatura da coluna: 260° C \pm 5° C,
- temperatura do evaporador: 280° C,
- temperatura do detector: 290° C,
- velocidade linear do gás vector: hélio, 20 a 35 cm/s; hidrogénio, 30 a 50 cm/s,
- relação de separação: de 1/50 a 1/100,
- sensibilidade instrumental: 4 a 16 vezes a atenuação mínima,
- sensibilidade de registo: 1 a 2 mV em escala de fundo,
- velocidade do papel: 30 a 60 cm/hora,

▼B

— quantidade de substância injectada: 0,5 a 1 µl de solução TMSE.

Estas condições podem ser alteradas em função das características da coluna e do cromatógrafo de gás, de modo a obter cromatogramas que satisfaçam as seguintes condições:

- o tempo de retenção do beta-sitosterol deve ser de 20 ± 5 minutos,
- o pico do campesterol deve ser para o azeite (teor médio 3 %) 15 ± 2 % da escala de fundo e para o óleo de soja (teor médio 20 %) 80 ± 10 % da escala de fundo,
- deve-se verificar a separação de todos os esteróis presentes; é necessário que os outros picos separados apresentem também uma resolução completa, o que significa que o traçado do pico deve voltar à linha base antes do arranque do pico seguinte. No entanto, é tolerada uma resolução incompleta, desde que seja quantificável segundo a perpendicular ao pico em TRR 1,02.

5.4.3. Execução da análise

- 5.4.3.1. Com a micro-seringa de 10 µl, colhe-se 1 µl de hexano, aspiram-se 0,5 µl de ar e sucessivamente 0,5 a 1 µl da solução da amostra; puxa-se ainda o êmbolo da seringa de modo a que a agulha fique vazia.

Introduz-se a agulha através da membrana da câmara de injeção e após 1-2 segundos, injecta-se rapidamente, retira-se a agulha devagar, cerca de 5 segundos depois.

- 5.4.3.2. Procede-se ao registo até à eluição completa dos TMSE dos esteróis presentes.

A linha base deve continuar a corresponder às condições exigidas (ponto 5.4.1.2).

5.4.4. Identificação dos picos

A identificação individual dos picos é efectuada com base nos tempos de retenção e em comparação com a mistura dos TMSE dos esteróis cromatografados nas mesmas condições.

Os esteróis são eluídos pela seguinte ordem: colesterol, brassicasterol, 24-metilenocolesterol, campesterol, campestanol, estigmasterol, delta-7-campesterol, delta-5,23-estimastadienol, cleroesterol, beta-sitosterol, sitostanol, delta-5-avenasterol, delta-5,24-estigmastadienol, delta-7-estigmastanol, delta-7-avenasterol.

No quadro I são indicados os tempos de retenção relativos ao sitosterol, para as colunas SE-52 e SE-54.

As figuras 1 e 2 apresentam cromatogramas típicos de alguns óleos.

5.4.5. Avaliação quantitativa

- 5.4.5.1. Procede-se com o integrador ao cálculo da área dos picos do alfa-colestanol e dos outros esteróis. Não se consideram os eventuais picos de compostos não incluídos na lista do quadro I. O coeficiente de resposta para o α -colestanol deve ser igual a 1.

- 5.4.5.2. Calcula-se o teor de cada estero, em mg/100 g de matéria gorda, do seguinte modo:

$$\text{Esterol } x = \frac{A_x \cdot m_s \cdot 100}{A_s \cdot m}$$

▼B

onde:

A_x = área do pico do esterol x ► **M6** ————— ◀.

A_s = área do pico do alfa-colestanol ► **M6** ————— ◀.

m_s = massa de alfa-colestanol adicionada, em miligramas.

m = massa da amostra colhida para a determinação, em gramas.

6. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

- 6.1. Determinam-se os teores de cada um dos esteróis em mg/100 g de matéria gorda e a sua soma como «esteróis totais».
- 6.2. Calcula-se a percentagem de cada esterol a partir da relação entre a área do respectivo pico e a soma das áreas dos picos de todos os esteróis.

$$\% \text{ do esterol } x = \frac{A_x}{\sum A} \cdot 100$$

onde:

A_x = área do pico x.

A = soma das áreas de todos os esteróis.



APÊNDICE

Determinação da velocidade linear do gás

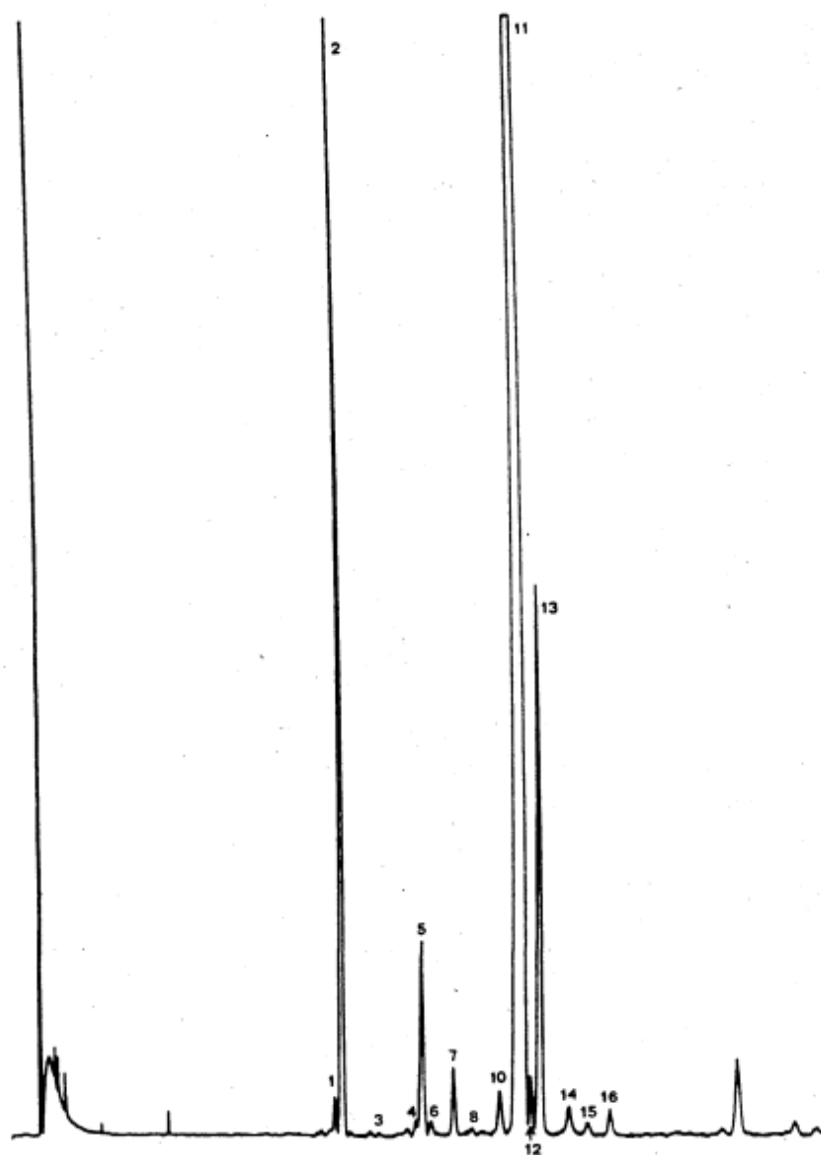
No cromatógrafo de gás, regulado para condições de funcionamento normais, injectam-se 1 a 3 µl de metano (ou propano) e cronometra-se o tempo gasto pelo gás para percorrer a coluna entre o momento da injeção e o da saída do pico (t_M).

A velocidade linear em cm/s é dada por l/t , onde l é o comprimento da coluna em centímetros e t o tempo cronometrado em segundos.

Quadro 1

Tempos de retenção relativos dos esteróis

Pico	Identificação		Tempos de retenção relativos	
			Coluna SE 54	Coluna SE 52
1	colesterol	delta,5-colesteno-3-beta-ol	0,67	0,63
2	colestanol	5-alfa-colestano-3-beta-ol	0,68	0,64
3	brassicasterol	[24S]-24-metil-delta,5,22-colestadieno-3-beta-ol	0,73	0,71
4	24-metilenocolesterol	24-metileno-delta,5,24-colestadieno-3-beta-ol	0,82	0,80
5	campesterol	[24R]-24-metil-delta,5-colesteno-3-beta-ol	0,83	0,81
6	campestanol	[24R]-24-metil-colestano-3-beta-ol	0,85	0,82
7	stigmasterol	[24S]-24-etil-delta,5,22-colestadieno-3-beta-ol	0,88	0,87
8	delta,7-campesterol	[24R]-24-metil-delta,7-colesteno-3-beta-ol	0,93	0,92
9	delta,5,23-estigmastadienol	[24R,S]-24-etil-delta,5,23-colestadieno-3-beta-ol	0,95	0,95
10	clerosterol	[24S]-24-etil-delta,5,25-colestadieno-3-beta-ol	0,96	0,96
11	beta-sitosterol	[24R]-24-etil-delta,5-colesteno-3-beta-ol	1,00	1,00
12	sitostanol	24-etil-colestano-3-beta-ol	1,02	1,02
13	delta,5-avenasterol	[24Z]-24-etilideno-delta,5-colesteno-3-beta-ol	1,03	1,03
14	delta,5,24-estigmastadienol	[24R,S]-24-etil-delta,5,24-colestadieno-3-beta-ol	1,08	1,08
15	delta,7-estigmasterol	[24R,S]-24-etil-delta,7-colesteno-3-beta-ol	1,12	1,12
16	delta,7-avenasterol	[24Z]-24-etilideno-delta,7-colesteno-3-beta-ol	1,16	1,16

▼ B**Figura 1***Cromatograma em fase gasosa da fracção esterólica de um azeite virgem*

▼B

Figura 2

Cromatograma em fase gasosa da fracção esterólica de um azeite refinado